



Titre: Identification des parois des nanotubes de carbon à double-parois
Title: par spectroscopie Raman

Auteur: Maxime Desjardins-Carrière
Author:

Date: 2011

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Desjardins-Carrière, M. (2011). Identification des parois des nanotubes de carbon à double-parois par spectroscopie Raman [Mémoire de maîtrise, École
Citation: Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/619/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/619/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Sébastien Francoeur, & Richard Martel
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

IDENTIFICATION DES PAROIS DES NANOTUBES DE CARBONE À
DOUBLE-PAROIS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

MAXIME DESJARDINS-CARRIÈRE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
JUN 2011

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

IDENTIFICATION DES PAROIS DES NANOTUBES DE CARBONE À
DOUBLE-PAROIS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

présenté par : DESJARDINS-CARRIÈRE, Maxime

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. ROCHEFORT, Alain, Ph.D., président.

M. FRANCOEUR, Sébastien, Ph.D., membre et directeur de recherche.

M. MARTEL, Richard, Ph.D., membre et codirecteur de recherche.

M. SILVA, Carlos, Ph.D., membre.

RÉSUMÉ

Ce mémoire porte sur la caractérisation optique des nanotubes de carbone à double-parois (DWNT). Afin de mieux comprendre les propriétés des DWNT, comme les interactions inter-parois, ceux-ci ont été étudiés à l'aide de la spectroscopie Raman et de la photoluminescence (PL). À cet effet, des montages ont été mis en place et les instruments ont été calibrés et testés. Il est démontré dans ce travail que la nature électronique des parois formant le DWNT peut être identifiée à l'aide de la spectroscopie Raman. Des parois métalliques (M) et semi-conductrices (S) formant des DWNT de compositions M@S (M inclus dans S), S@S, S@M et M@M ont été étudiés. Ce mémoire présente comment identifier et caractériser optiquement ces divers espèces de DWNT. Afin de simplifier l'interprétation des résultats, les mesures ont été effectuées sur des DWNT uniques. En plus des propriétés M ou S, l'approche optique montre qu'il est aussi possible d'identifier la chiralité des parois. En pratique, seule la chiralité des parois résonantes à la fréquence d'excitation sont identifiables en PL et en Raman. Toutefois, notre étude montre qu'une fonctionnalisation chimique par réaction covalente est nécessaire pour confirmer que le nanotube étudié est un DWNT et non pas deux nanotubes mono-parois fagotés. Quatre raies Raman sont mesurées aux environ des phonons optiques ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) sur des S@S et M@M isolés sur un substrat. La configuration de polarisation d'excitation de détection ($Z, Z+X$) confirme que ces raies correspondent aux modes A des phonons TO et LO des parois internes et externes du DWNT. Pour les DWNT comportant seulement une paroi semi-conductrice, des modes supplémentaires apparaissent. Ces modes normalement interdit dans la configuration ($Z, Z+X$), correspondant à la symétrie E_2 de phonons transverses optiques. L'apparition de ces modes pour les DWNT mixtes suggère que certaines symétries sont brisées probablement par l'interaction inter-parois.

ABSTRACT

This document focuses on the optical characterisation of double-walled carbon nanotubes (DWNT). To understand more deeply the properties of DWNT, the inter-wall interactions have been studied with Raman spectroscopy and photoluminescence (PL). For that, optical setups have been put in place and the instruments have been tested and calibrated. This work shows that the electronic nature of the walls of the DWNT can be identified by Raman spectroscopy. Metallic (M) and semi-conductor (S) walls making DWNT of composition M@S (M inside S), S@S, S@M and M@M have been studied. This document shows how to optically identify and characterise the DWNT species. To simplify the interpretation of the results, unique DWNT have been used.

On top of the M and S property, the optical approach shows that it is also possible to identify the chirality of the walls. In practice, only the chiralities of the walls that are in resonance with the excitation frequency are identifiable in Raman or PL. Our study shows that a chemical functionalization with a covalent reaction is necessary to confirm that the studied nanotube is a DWNT and not two single-walls. Four Raman peaks have been measured around the optical phonons ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) on some S@S et M@M isolated on a substrate. The excitation and detection polarisation configuration ($Z, Z + X$) confirm that the peaks correspond to the A modes of the TO and LO phonons from internal et external walls of the DWNT. For the DWNT with only one semi-conducting wall, extra modes appear. Those modes are normally prohibited in the ($Z, Z + X$) configuration and correspond to the E_2 symmetry of the transverse optical phonons. The apparition of this mode for mixed DWNT suggests that some symmetry is broken from the inter-wall interaction.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES ANNEXES	xiii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 LES NANOTUBES DE CARBONE	3
2.1 Structure atomique	3
2.2 Zone de Brillouin et structure électronique	4
2.3 Propriétés optiques	7
2.3.1 Spectroscopie Raman	8
2.3.2 Photoluminescence	12
2.4 DWNT	18
2.5 Sommaire	19
CHAPITRE 3 SYSTÈME DE SPECTROSCOPIE RAMAN ET DE PHOTOLUMI- NESCENCE	20
3.1 Sources d'excitations	20
3.1.1 LLTF	22
3.1.2 Notch variable	22
3.1.3 LLF et notchs fixes	22
3.2 Spectromètres et détecteurs	23
3.2.1 iHR550 et CCD Si	23
3.2.2 Triax550 et Barrette InGaAs	23
3.3 Objectifs de microscope	24
3.4 Performance en spectroscopie Raman	25
3.5 Performance de photoluminescence	26

3.5.1	Préparation des échantillons	27
3.5.2	Comparaison des mesures de PL avec la littérature	28
3.6	Paramètres de performance	30
3.7	Sommaire	31
CHAPITRE 4 IDENTIFICATION DES PAROIS INTÉRIEURES ET EXTÉRIEURES		
	D'UN DWNT PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	32
4.1	Section expérimentale	32
4.1.1	Préparation d'échantillon	32
4.1.2	Fonctionnalisation covalente	33
4.1.3	Mesures électriques	33
4.1.4	Distribution statistique de configuration des DWNT	35
4.1.5	Ajustement de l'environnement diélectrique	36
4.2	Identification des DWNT par la spectroscopie Raman	37
4.2.1	DWNT M@S	40
4.2.2	DWNT S@S	41
4.2.3	DWNT S@M	42
4.2.4	DWNT M@M	43
4.3	Modes Raman anormaux non-identifiés	45
4.4	Sommaire	50
CHAPITRE 5 CONCLUSION		
RÉFÉRENCES		53
ANNEXES		57

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Valeurs empiriques pour les paramètres de l'équation 2.9 pour les bandes RBM, D et G ([23][6][44][25]). Ces valeurs ont été mesurées pour des SWNT.	10
Tableau 3.1	Paramètres de performance de certains composants du montage optique	31

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	a) Schéma du réseau hexagonal du graphène. b) Représentation des nanotubes <i>armchair</i> , <i>zigzag</i> et chiraux. Le \vec{T} est définie par la distance (\overline{OB}) et le \vec{C}_h est définie par la distance (\overline{OA}) . Tiré de [39]	4
Figure 2.2	Schéma de la zone de Brillouin du graphène. Les traits en gras représentent les vecteurs d'onde d'un nanotube a) métallique (passe par le point K) et b) semi-conducteur. Les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 sont les vecteurs du réseau réciproque du graphène et les vecteurs \vec{K}_1 et \vec{K}_2 représentent la direction de la circonférence du nanotube et de son axe. Inspiré de [20].	5
Figure 2.3	Diagrammes de dispersion d'énergie en 1D pour un nanotube a) <i>armchair</i> (5,5), b) <i>zigzag</i> métallique (9,0) et c) <i>zigzag</i> semi-conducteur (10,0). k_{max} représente la distance dans le réseau réciproque entre les vecteurs d'ondes associés à la direction perpendiculaire au nanotube (figure 2.2). $k_{max} = \pi/a$ pour un NT <i>armchair</i> et $k_{max} = \pi/\sqrt{3}a$ pour un NT <i>zigzag</i> . Les lignes en pointillé sont les bandes dégénérées et les traits pleins sont les bandes non-dégénérées. Tiré de [39].	6
Figure 2.4	Densité d'états pour un nanotube semi-conducteur (10,0) (a) et un nanotube métallique (9,0)(b). La ligne hachurée est la densité d'états du graphène [40].	6
Figure 2.5	Exemple de diagramme de Kataura [21]. Les points reliés à l'intérieur du cercle constituent une aide visuelle afin de voir les familles de tubes $(2n + m)=const$ (lignes reliant les points verts) et $(n - m)=const$ (lignes reliant les points bleus).	8
Figure 2.6	Spectre de spectroscopie Raman montrant un spectre avec un NT métallique et un autre avec un NT semi-conducteur sur un substrat de SiO ₂ . Les pics notés d'un * viennent du substrat. On distingue les modes RBM, G ainsi que les modes de deuxième ordre D, M et G'. Figure tiré de [40]	9
Figure 2.7	Schéma du processus de photoluminescence dans un nanotube de carbone.	13
Figure 2.8	a) Carte de PLE de SWNT individualisés en solution. Cette carte de PLE est constituée de deux cartes se superposant à 750 nm. Voir le texte pour description détaillée. Tiré de [29].	14

Figure 2.9	Émission en fonction de la polarisation. À gauche, les spectre d'émission pour des angle de -7° et 87° entre l'axe du SWNT et de la polarisation du laser d'excitation. À droite, représentation de l'intensité de l'émission en fonction de cet angle. La ligne pleine est une fonction $\cos^2\theta$. Tiré de [33]	15
Figure 2.10	a) Spectres Raman identique de deux des trois NT (7,5) mesurés en b). Le troisième a été omis pour la clarté du graphique car il est identique aux autres. b) Spectre de PL de trois nanotubes ayant la même chiralité mais des contraintes mécaniques différentes. Tiré de [16].	16
Figure 2.11	a) Carte de PLE de NT dans un polymère à l'état liquide (cercles blancs) et à l'état solide (cercles noirs). b) Décalages mesurés entre l'état liquide et solide en a) en fonction de l'angle chirale (θ) .Tiré de [30]	17
Figure 2.12	Décalage vers le bleu de la PL des nanotubes en fonction de la température. Le décalage nul est défini à 300K. Tiré de [32]	18
Figure 2.13	a) Carte de photoluminescence excitée sur un NT (10,8) suspendu. b) Carte de PLE sur la prolongation du même NT (10,8) en fagot avec un NT (12,5) .Tiré de [31]	19
Figure 3.1	a) Schéma du montage optique vue par dessus. b) Vue de face du microscope (13). Les lignes pointillées représentent les différents chemins optiques.	21
Figure 3.2	Mesure expérimentale de l'émission d'un corps noir à 850°C avec le spectromètre iHR550 (réseau 1800 traits/mm) et le détecteur CCD Si (courbe noire). La courbe rouge est la courbe théorique de ce corps noir normalisée à 700nm avec la courbe expérimentale (voir le texte pour plus d'information). La courbe bleue est le rapport de la réponse du système sur le spectre théorique I_{ex}/I_{th} . La figure insérée permet de voir la différence entre la courbe théorique et expérimentale	24
Figure 3.3	Émission d'un corps noir à 850°C mesurée avec le spectromètre Triax550 (réseau 150 traits/mm) et la barrette InGaAs (courbe noire). La courbe rouge est la courbe théorique normalisée à 1800nm avec la courbe expérimentale (voir le texte pour plus d'information). La courbe bleue est le rapport de la réponse du système sur le spectre théorique I_{ex}/I_{th}	25
Figure 3.4	Spectre Raman Stokes et anti-Stokes d'une poudre de soufre fait avec le notch accordable avec une excitation à 894 nm.	26

Figure 3.5	a) Spectre Raman de la région des RBM pour les échantillons de tube Hipco brute, purifié à petit G et purifié à grand G avec une excitation à 632.8 nm. La ligne noire verticale indique la séparation entre la majorité des tubes métalliques et semi-conducteurs. La raie marquée d'un astérisque est reliée au substrat de SiO ₂ . b) Spectre Raman de la région de la bande G des NT pour les trois mêmes échantillons qu'en a). La raie à 1606 cm ⁻¹ est associée au PFO.	27
Figure 3.6	Carte de PLE de l'échantillon LOWG (a) et HIGHG (b) sur substrat de verre.	28
Figure 3.7	Ajustement des données présentées à la figure 3.6 correspondant à une excitation de 730 nm pour les échantillons purifiés à petit G (courbe rouge) et grand G (courbe noire) pour la zone d'émission incluant les trois NT présents dans le HIGHG.	29
Figure 3.8	Décalage vers le bleu par rapport à la longueur d'onde d'émission à 400K pour les nanotubes (8,6), (8,7) et (9,7) en suspension dans du PFO.	30
Figure 4.1	Schéma de la fonctionnalisation. De haut en bas : un DWNT parfait (i-DWNT), un DWNT fonctionnalisé (f-DWNT) et un DWNT défonctionnalisé (d-DWNT) avec un recuit thermique. Représentation à l'échelle atomique d'un f-DWNT avec les groupements 4-bromophényles dans la section agrandie. Tiré de [4].	34
Figure 4.2	Courbes de courant électrique pour des nanotubes individuels en fonction de la tension appliquée sur la grille des transistors. Les cas de figure S@S (a), S@M (b) et M@S (ou M@M) (c) sont représentés. La tension drain-source est de 10mV. Les courbes bleues représentent les mesures sur le i-DWNT, les courbes rouges sont les mesures f-DWNT et les courbes vertes sont les mesures sur les d-DWNT. Les flèches en b) représentent le sens du balayage de la tension de grille. Tiré de [4].	35
Figure 4.3	Distribution statistique des DWNT en fonction des trois catégories de signature électrique présenté à la figure 4.2. Les colonnes noires et grises représentent respectivement les mesures expérimentales et la distribution théorique. Tiré de [4].	36

Figure 4.4	Ajustement indépendant du diagramme de Kataura pour les parois internes (a) et externes (c) à l'aide du spectre d'absorption (b) afin que les pics d'absorption correspondent aux énergies des familles de NT. La famille de nanotubes encerclée en (a) correspond au plus grand pic d'absorption.	37
Figure 4.5	Diagramme de Kataura basé sur les données théoriques calculées par liaisons fortes avec un ajustement indépendant de l'énergie d'interaction des tubes internes et externes afin de tenir compte de l'environnement. Les lignes de couleur représentent les énergies des lasers de notre montage de spectroscopie Raman. Ces lignes correspondent à des longueurs d'ondes de 488 nm, 532 nm et 632.8 nm, ainsi qu'au titane-saphir accordable centré à 785nm. Les rectangles orange indiquent la distribution en diamètre des parois internes et externes dans nos échantillons.	38
Figure 4.6	Spectres Raman d'un DWNT M@S excité avec un laser à 632.8 nm. Les spectres de haut en bas sont respectivement les spectres du NT vierge, fonctionnalisé et défonctionnalisé. Les régions d'intérêts des bandes RBM et bandes G sont montrées.	39
Figure 4.7	Spectre Raman d'un DWNT dont la paroi intérieure est métallique et la paroi extérieure est semi-conductrice. Les régions d'intérêts sont montrées : la région des RBM (a) et la région de la bande G (b). Excitation à 632.8nm.	40
Figure 4.8	Spectre Raman d'un DWNT dont les deux parois sont semi-conductrices. Les régions d'intérêts sont montrées : la région des RBM (a) et la région de la bande G (b). Excitation à 632.8nm	42
Figure 4.9	a) Spectre Raman d'un DWNT dont la paroi intérieure est semi-conductrice et la paroi extérieure est métallique. Excitation à 632.8 nm. b) Spectre Raman de ce même DWNT excité à 532 nm.	43
Figure 4.10	Spectre Raman d'un DWNT dont les deux parois sont métalliques. Excitation à 532 nm.	44
Figure 4.11	Spectres Raman d'un DWNT dont la paroi intérieure est métallique et la paroi extérieure est semi-conductrice excité à 532nm. a) Région de la bande G avec les ajustements partiels et total de cette dernière. b) Région de la bande D à la bande M montrant les spectres Raman dans l'état intact et fonctionnalisé pour une excitation de 532 nm et le spectre du DWNT intacte à 623.8 nm.	45

Figure 4.12	a) Spectre Raman d'un DWNT SM (courbe noire) présenté à la figure 4.9 et l'ajustement des données à quatre raies ($G+_{ex}, G+_{in}, G-_{ex}$ et $G-_{in}$) en vert et cinq raies ($G+_{ex}, G+_{in}, G-_{ex}, G-_{in}$ et bande en haut de 1600 cm^{-1}) en rouge. L'intensité est tracée sur une échelle logarithmique. b) Résidus des ajustements à 4 pics en vert et 5 pics en rouge pour un DWNT S@M.	46
Figure 4.13	Spectre Raman d'un DWNT S@M excité à 532 nm.	47
Figure 4.14	Courbes de dispersion de phonons principaux des NT. Tiré de [41]. . .	48
Figure A.1	Spectre du puissance du laser super continuum filtré par des réseaux de Bragg (respectivement #5 et #6 dans la figure 3.1).	58
Figure B.1	a)Schéma du filtre passe bande laser ajustable (LLTF) qui est #11 dans la figure 3.1. Les lignes tiretés représentent le trajet optique du laser. Le point rouge est l'axe de rotation de la tourelle supportant les RBV. b) Vue de face d'un RBV monté sur un coin de cube. On y voit le faisceau incident être diffracté sur le BRV vers le coin de cube pour ensuite être réfléchi deux fois pour finalement être diffracté parallèlement au faisceau incident.	59
Figure B.2	a) Schéma du coin de cube sur la face d'entrée du notch variable. Le point rouge est un approximation de l'endroit où le faisceau incident doit rentrer dans la fenêtre sous le coin de cube. b) Schéma des réflexions sur le coin de cube pour procéder à l'alignement. Les distances 3 et 2 doivent être égales et l'axe 1 doit être vertical.	60

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Sources laser	57
	Lumière blanche	58
Annexe B	Alignement	59
	LLTF	59
	Notch variable	59
	Notchs fixes	60
Annexe C	Autres pièces	61
	Diviseur de faisceau	61
	Lame demi-onde	61
	Cryostat	61

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Depuis leur découverte en 1991 [17], les nanotubes (NT) suscitent beaucoup d'intérêts en science fondamentale comme en ingénierie. Le nom de nanotube vient de l'échelle nanométrique du diamètre de cette structure moléculaire de symétrie cylindrique. La longueur de cette structure peut atteindre plusieurs centimètres [47], ce qui permet d'atteindre un rapport longueur / diamètre de plus de 10^7 , ce qui est exceptionnel pour une nanostructure unidimensionnelle. Les NT impressionnent par leurs propriétés uniques. Par exemple, ils possèdent une grande résistance mécanique en compression : leur module de Young peut atteindre 1 TPa [28]. Ils ouvrent de nouvelles opportunités en transport électrique, car la densité de courant maximale est de $10 \mu\text{A}/\text{nm}^2$, soit une densité 1000 fois plus grande que celle du cuivre [11].

Les nanotubes peuvent prendre plusieurs agencements atomiques différents. Ces structures sont caractérisées par la chiralité et les propriétés de ce matériau dépendent fortement de celle-ci. Elles influencent par exemple, la nature électronique des NT qui sera soit métallique ou semi-conductrice. En exploitant leurs petits diamètres et leurs propriétés semi-conductrices, les NT peuvent être utilisés pour augmenter l'intégration des transistors dans un circuit électronique. De plus, la bande interdite des NT semi-conducteurs varie avec le diamètre et la chiralité, ce qui permet d'émettre et de détecter la lumière à des longueurs d'onde de 1 à 2 microns [2].

De plus en plus d'efforts sont orientés vers les applications technologiques afin de pouvoir exploiter les propriétés uniques des NT. Cependant, les nanotubes sont des nanostructures relativement complexes et leur implémentation dans des dispositifs est difficile pour plusieurs raisons. Leur petit diamètre rend les NT difficiles à étudier car peu d'instrumentations permettent de mesurer avec précision et de manière reproductible les propriétés à une échelle nanométrique. Notons d'ailleurs que les propriétés des nanotubes varient considérablement en fonction de la chiralité (n, m) et qu'il est jusqu'à présent impossible de contrôler précisément celle-ci lors de la synthèse des NT. De plus, on doit mentionner que l'environnement immédiat influence considérablement les propriétés des nanotubes. Avant de pouvoir commercialiser des technologies utilisant les nanotubes à grande échelle, il faudra bien comprendre les propriétés et le comportement des nanotubes en fonction de la chiralité. Cette compréhension repose bien entendu sur les efforts de recherche en métrologie des nanotubes qui est essentielle afin d'établir des standards et les bases pour la commercialisation à grande échelle.

Le fait que dans les nanotubes à simple paroi (SWNT) tous les atomes de carbone soient

à la surface peut causer des problèmes dans certaines applications, puisque le nanotube interagit fortement avec son environnement. Afin de contourner ce problème, on envisage d'utiliser plutôt des nanotubes à multiple-parois (MWNT). Pour ce faire, il faut d'abord être capable de les identifier et de comprendre les interactions inter-parois. Dans cette perspective, nous avons choisie d'étudier les nanotubes à double-parois (DWNT) puisqu'ils représentent la forme la plus simple des MWNT.

Les DWNT sont intéressants car ils offrent plusieurs avantages par rapport au SWNT. Ils sont généralement plus stables chimiquement, ce qui est favorable pour les applications nécessitant un grand courant comme l'émission de champ. De plus, les petits diamètres des NT internes permettent d'étudier les effets de grandes courbures. La nature électronique de chaque paroi est indépendante et il est possible de passiver un DWNT de sa paroi externe à l'aide de la fonctionnalisation chimique [19][4]. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas où la paroi externe est métallique.

Le but de ce mémoire est de développer d'avantage la compréhension des DWNT car ceux-ci demeurent peu étudiés comparativement aux SWNT. De plus, la majorité des travaux de recherche sur les DWNT ont été faits sur des ensembles de DWNT en solution ou en fagots. Afin de comprendre l'interaction inter-parois et de mieux comprendre les DWNT en général, il est grandement avantageux de les étudier individuellement. Pour ce faire, des techniques comme la spectroscopie Raman et la photoluminescence seront utilisées. Ces techniques de caractérisation optique présentent plusieurs avantages : 1) Elles sont non-invasives et peuvent être pratiquées dans des conditions ambiantes. 2) La spectroscopie Raman permet de sonder une seule paroi à la fois et de déterminer la nature électronique, parfois la chiralité, des parois. 3) La photoluminescence permet l'identification de la chiralité de NT semi-conducteurs.

Dans un premier temps une description des bases théoriques nécessaires à la compréhension des caractéristiques des NT sera présentée au chapitre 2. Par la suite, une revue de la littérature introduira la spectroscopie Raman et la photoluminescence des NT. Le chapitre 3 décrit le montage optique permettant de faire la spectroscopie Raman et la photoluminescence. Le chapitre 4 constitue le cœur de ce mémoire. On y retrouve une méthode d'identification de la nature électronique des parois des DWNT. Certains modes Raman anormaux seront présentés ainsi que certaines hypothèses sur leurs origines.

CHAPITRE 2

LES NANOTUBES DE CARBONE

Ce chapitre est une introduction aux propriétés des nanotubes de carbone. La structure atomique, les propriétés électroniques et optiques y seront abordées ainsi une brève revue de littérature sur les expériences faites en spectroscopie Raman et en photoluminescence.

2.1 Structure atomique

Un nanotube (NT) peut avoir une seule (single-walled nanotube, SWNT) ou plusieurs (multi-walled nanotubes, MWNT) parois. Afin de mieux comprendre ce matériau, il faut d'abord définir le nanotube mono-paroi. Il est constitué d'un plan atomique de carbone en réseau hexagonal (graphène) enroulé sur lui-même. Cet enroulement peut être défini par l'angle d'hélicité ($\theta = 0$) et le diamètre du nanotube. Par ailleurs, le vecteur \vec{C}_h , définit (à l'équation 2.1) par des multiples entiers (n, m) représentant une combinaison linéaire des vecteurs unitaires \vec{a}_1 et \vec{a}_2 du réseau de Bravais du graphène (figure 2.1a). La figure 2.1b présente les tubes pouvant être de type *zigzag* ($n, 0$) ($\theta = 0^\circ$), *armchair* (n, n) ($\theta = 30^\circ$) ou chiral $n \neq m$ ($0^\circ < \theta < 30^\circ$).

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

Ces deux méthodes d'identification se recoupent avec ces relations

$$\theta = \arctan\left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m}\right), \quad (2.2)$$

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} \quad \text{et} \quad (2.3)$$

$$d = a_0 \left(\frac{\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \right), \quad (2.4)$$

où $a_0 = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0.249$ nm et d est le diamètre du nanotube.

La maille élémentaire d'un nanotube est le bloc de construction qui se répète sur une distance généralement très grande par rapport à son diamètre. La longueur du vecteur de translation \vec{T} (voir figure 2.1a), donne la longueur de la maille dans l'axe du NT. \vec{T} est définie

par la distance (\overline{OB}) dans la direction perpendiculaire à \vec{C}_h (entre deux positions identiques par rapport aux mailles successives du nanotube),

$$\vec{T} = \frac{-2m+n}{bR} \vec{a}_1 + \frac{2n+m}{bR} \vec{a}_2 \quad (2.5)$$

où bR est le plus grand diviseur de $2n+m$ et $2m+n$.

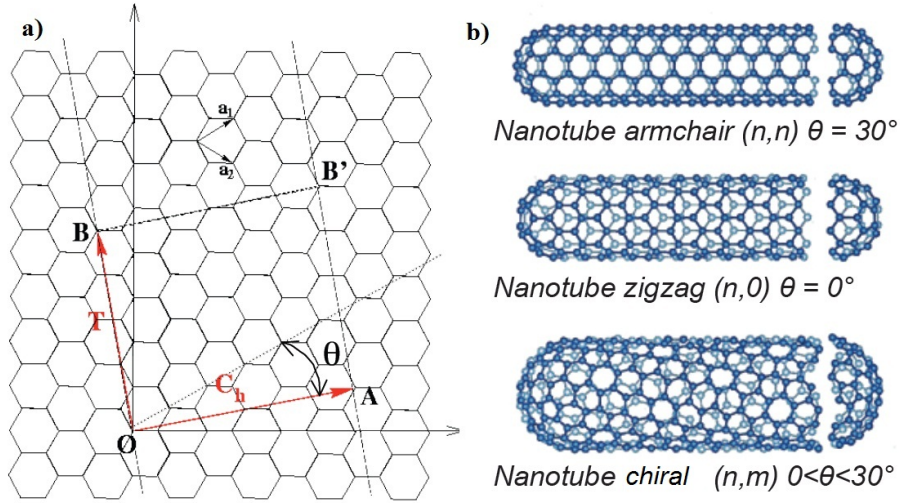


Figure 2.1 a) Schéma du réseau hexagonal du graphène. b) Représentation des nanotubes *armchair*, *zigzag* et chiraux. Le \vec{T} est définie par la distance (\overline{OB}) et le \vec{C}_h est définie par la distance (\overline{OA}) . Tiré de [39]

2.2 Zone de Brillouin et structure électronique

La chiralité d'un nanotube définit sa structure de façon unique. La diversité des structures des nanotubes engendre des propriétés électroniques distinctes d'une chiralité à l'autre. Afin de mieux comprendre celles-ci, il est nécessaire de définir la zone de Brillouin. Cette dernière est définie à partir de celle du graphène (figure 2.2). On y applique par la suite des conditions limites périodiques dans la direction \vec{C}_h , ce qui occasionne une quantification du vecteur d'onde associé à cette direction. Cependant, le vecteur d'onde dans la direction de \vec{T} est continu, car nous faisons ici l'approximation d'un nanotube de longueur infini. Les vecteurs du réseau réciproque du NT, \vec{K}_1 et \vec{K}_2 , sont respectivement les vecteurs orientés

perpendiculairement et parallèlement à l'axe du nanotube. Donc,

$$\begin{aligned}
 \vec{K}2 \cdot \vec{T} &= 2\pi \\
 \vec{K}2 \cdot \vec{C}h &= 0 \\
 \vec{K}1 \cdot \vec{T} &= 0 \\
 \vec{K}1 \cdot \vec{C}h &= 2\pi,
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

et ainsi,

$$\vec{K}1 = \frac{2n+m}{NbR} \vec{b}1 + \frac{2m+n}{NbR} \vec{b}2, \tag{2.7}$$

$$\vec{K}2 = -\frac{m}{N} \vec{b}1 + \frac{n}{N} \vec{b}2. \tag{2.8}$$

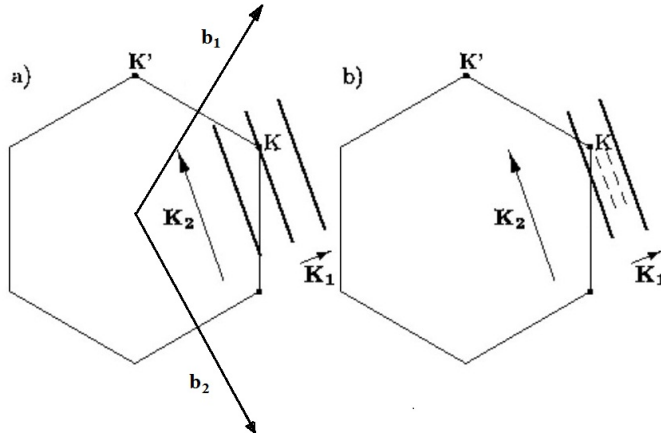


Figure 2.2 Schéma de la zone de Brillouin du graphène. Les traits en gras représentent les vecteurs d'onde d'un nanotube a) métallique (passe par le point K) et b) semi-conducteur. Les vecteurs $\vec{b}1$ et $\vec{b}2$ sont les vecteurs du réseau réciproque du graphène et les vecteurs $\vec{K}1$ et $\vec{K}2$ représentent la direction de la circonférence du nanotube et de son axe. Inspiré de [20].

Puisque le vecteur d'onde dans la direction de $\vec{K}1$ prend des valeurs discrètes qui sont reliées au nombre d'atomes dans la maille élémentaire d'un NT donné et que le vecteur d'onde est continu dans la direction de $\vec{K}2$, on obtient des lignes parallèles (figure 2.2). Les nanotubes dont les lignes passent par le point K du réseau réciproque du graphène sont métalliques. Ceci correspond au croisement des bandes d'énergies π et π^* au niveau de Fermi, créant ainsi un gap d'énergie nulle (voir la figure 2.3). Dans les cas où ces lignes ne touchent pas au point K (figure 2.2b), les nanotubes sont semi-conducteurs. La position du point K est à $(\vec{b}1 - \vec{b}2)/3$, ce qui fait que un tiers seulement des NT sont métalliques [15].

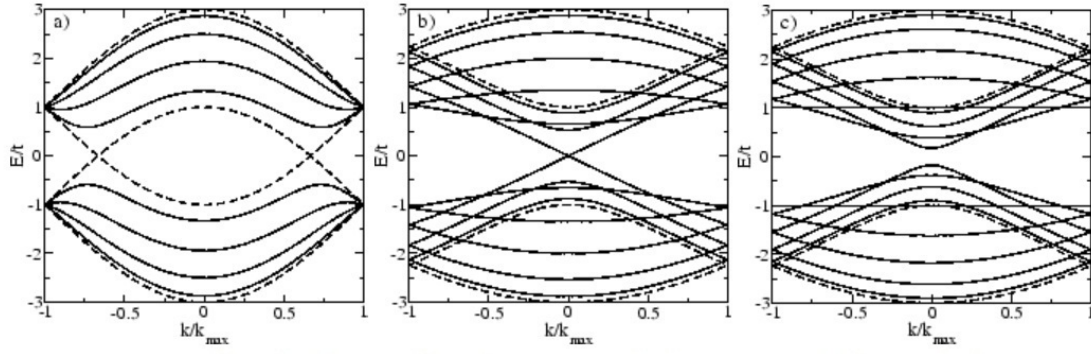


Figure 2.3 Diagrammes de dispersion d'énergie en 1D pour un nanotube a) *armchair* (5,5), b) *zigzag* métallique (9,0) et c) *zigzag* semi-conducteur (10,0). k_{max} représente la distance dans le réseau réciproque entre les vecteurs d'ondes associés à la direction perpendiculaire au nanotube (figure 2.2). $k_{max} = \pi/a$ pour un NT *armchair* et $k_{max} = \pi/\sqrt{3}a$ pour un NT *zigzag*. Les lignes en pointillé sont les bandes dégénérées et les traits pleins sont les bandes non-dégénérées. Tiré de [39].

La figure 2.4 montre les densités d'états électroniques pour un NT métallique (9,0) et un semi-conducteur (10,0) calculées par la méthode de liaisons fortes et de repliement de la zone de Brillouin [40]. On remarque que la densité d'états est non nulle au niveau de Fermi pour un NT métallique (9,0), alors qu'il y a un gap pour le semi-conducteur (10,0). Les pics sont appelés singularités de Van Hove. Chaque chiralité possède sa propre distribution de pics de densités.

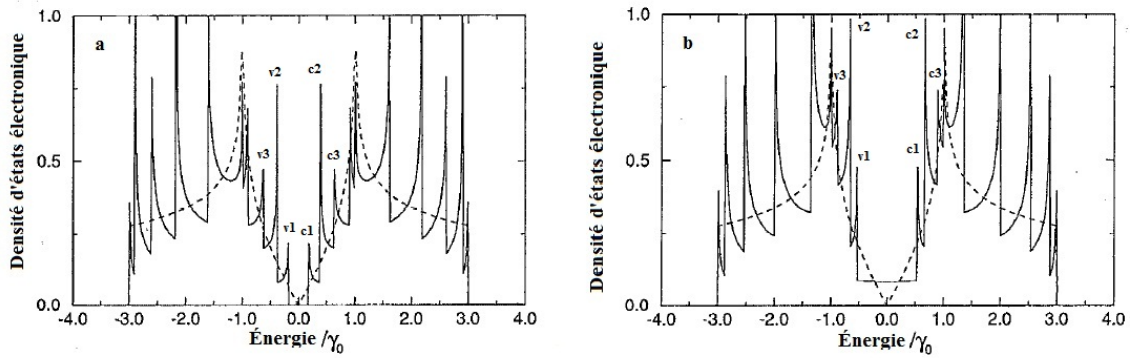


Figure 2.4 Densité d'états pour un nanotube semi-conducteur (10,0) (a) et un nanotube métallique (9,0)(b). La ligne hachurée est la densité d'états du graphène [40].

2.3 Propriétés optiques

Les règles de sélection dipolaire pour les transitions électroniques dans les nanotubes indiquent que peu de transitions sont permises optiquement par la symétrie du système. En effet, les transitions permises sont entre les niveaux électroniques dont les indices (singularités de Van Hove) sont les mêmes pour la bande de conduction et pour la bande de valence. Par exemple, la transition de c_1 vers v_1 (voir figure 2.4), appelée $E11$, est une transitions permises par la règle que seules les transitions de type Eii sont permises lorsque la polarisation est selon l'axe du nanotube. Les autres transitions, comme $E31$ ou $E24$, ne sont pas permises dans cette polarisation. Il y a une autre règle pour la polarisation transverse mais ces transitions sont très faible étant donné l'anisotropie importante de la polarisation par rapport à l'axe du nanotube [9]. En calculant les énergies de chaque transitions permises pour les NT de toutes les chiralités, on obtient un diagramme de Kataura (figure 2.5). On peut y discerner plusieurs caractéristiques importantes. D'abord, les énergies de transition sont généralement inversement proportionnelles au diamètre du NT. On remarque aussi qu'il y a des regroupements de transitions qui forment de familles distinctes de points de transitions qui s'alignent. Une première catégorie regroupe les familles de nanotubes des séries $(2n + m) = const$, ayant des diamètres semblable mais des chiralités différentes. L'autre catégorie regroupe les familles du type $(n - m) = const$ (voir aide visuelle dans le cercle figure 2.5). Il y a également les regroupements $mod[(2n + m), 3] = 0, 1, 2$, où $mod 0$ correspond au NT métalliques et $mod 1$ et 2 aux semi-conducteurs. Les $mod 1$ et 2 forment des sous-branches dans les branches de transition Eii , une inférieure et une supérieure. Ces deux dernières s'alternent d'une transition à l'autre, c'est-à-dire que si le $mod 1$ est la sous-branche supérieure de la transition Eii , elle sera la sous-branche inférieure de la transition $Ei + 1, i + 1$ (voir la figure 2.5). Afin que le diagramme de Kataura serve d'outil utile pour comparer les mesures expérimentales à la théorie, il est souvent nécessaire de corriger les énergies de transition calculées. Cela se fait par l'intermédiaire du paramètre de recouvrement des orbitales. D'un point de vue expérimental, un léger changement des énergies de transition est observée avec un changement de la constante diélectrique du milieu environnant [36].

Il existe plusieurs méthodes optiques pour caractériser les nanotubes. Ce mémoire se penche sur des méthodes optiques. Ces méthodes présentent l'avantage d'être non-invasives et permettent des mesures à température et pression ambiantes sur différent type de substrats. Elles permettent aussi de sonder un seul nanotube à la fois (ou une seule paroi à la fois dans le cas des MWNT). Ce sont aussi des mesures qui se font généralement rapidement. Les méthodes de spectroscopie Raman et de PL sont utilisées dans ce mémoire afin de caractériser les nanotubes.

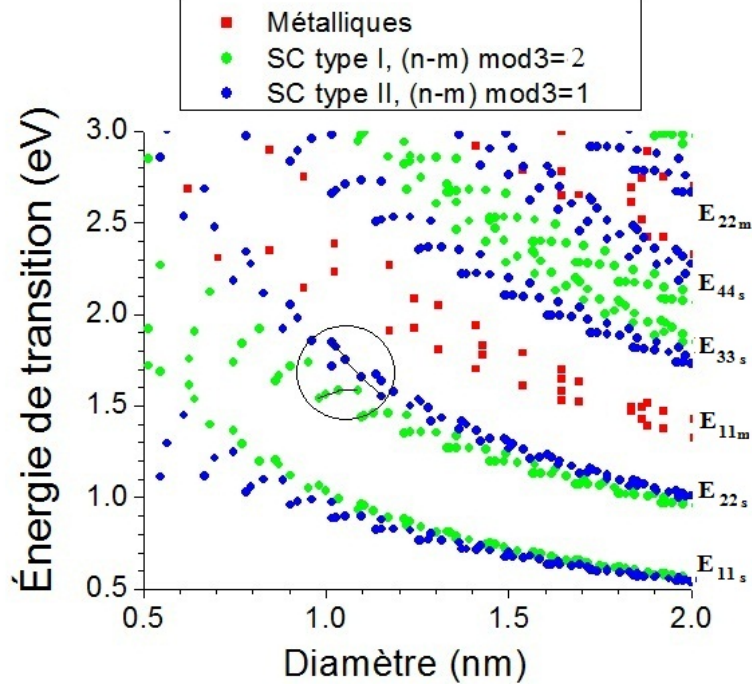


Figure 2.5 Exemple de diagramme de Kataura [21]. Les points reliés à l'intérieur du cercle constituent une aide visuelle afin de voir les familles de tubes $(2n + m) = \text{const}$ (lignes reliant les points verts) et $(n - m) = \text{const}$ (lignes reliant les points bleus).

2.3.1 Spectroscopie Raman

La diffusion Raman est une diffusion inélastique de la lumière par la matière. Lors d'une diffusion Rayleigh, il arrive que le photon interagisse avec un phonon du NT, mais ce type d'événement est beaucoup plus rare que la diffusion élastique. Il y a deux processus différents en Raman : les processus Stokes et anti-Stokes. Quand le photon incident perd de l'énergie en créant un phonon, on parle du processus Raman Stokes. Lorsque le photon interagit avec un phonon du réseau cristallin et gagne l'énergie de ce dernier dans le processus, on parle plutôt d'un processus Raman anti-Stokes. Puisque la diffusion Raman est peu efficace, il faut une intensité de photons incidents importante pour pouvoir détecter un signal. Par contre, la diffusion est beaucoup plus importante quand l'énergie de ces derniers sont au voisinage de l'énergie d'une transition optique E_{ii} . Dans ce cas, le Raman opère en mode résonant.

La spectroscopie Raman est souvent utilisée dans la caractérisation des NT puisqu'elle comporte plusieurs avantages. La préparation d'échantillons est aisée (un échantillon de tubes bruts va être bien visible en Raman bien que l'information est plus raffinée sur des NT individuel). Contrairement à la photoluminescence, qui est seulement applicable sur les nanotubes semi-conducteurs dans certaines conditions (nous y reviendrons plus tard), la spectroscopie

Raman peut se faire sur tous les nanotubes. Cette méthode permet aussi de calculer le diamètre des NT, de déterminer s'ils sont métalliques ou semi-conducteurs et même d'évaluer la quantité de défauts (qualitativement) dans la structure des NT.

Il y a plusieurs éléments d'information selon le type de phonons dans un spectre de spectroscopie Raman de NT [7] (figure 2.6). Par exemple, le mode de respiration radial (RBM) du nanotube est une vibration des atomes dans la direction perpendiculaire à sa surface ce qui permet d'évaluer simplement le diamètre du nanotube. En effet, ce mode de basse fréquence ($100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) est lié au diamètre par la fréquence du mode. Plus le diamètre est petit, plus l'énergie de cette vibration est grande [23].

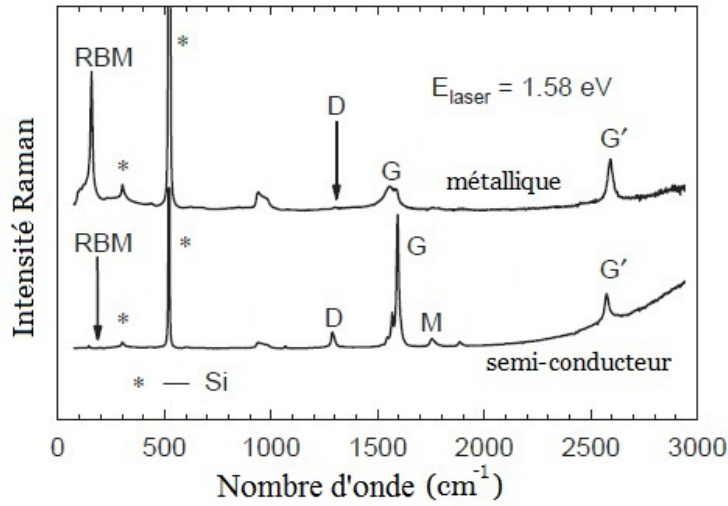


Figure 2.6 Spectre de spectroscopie Raman montrant un spectre avec un NT métallique et un autre avec un NT semi-conducteur sur un substrat de SiO_2 . Les pics notés d'un * viennent du substrat. On distingue les modes RBM, G ainsi que les modes de deuxième ordre D, M et G'. Figure tiré de [40]

Les modes tangentiels sont aussi actifs en Raman et servent efficacement à caractériser les nanotubes. Ces modes se retrouvent dans une bande à environ $1500\text{cm}^{-1}\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ que l'on nomme bande G. Dans le graphite, cette bande G se retrouve à 1582cm^{-1} et elle se dédouble en 2 pics, les bandes G+ et G-, qui correspondent respectivement au phonon optique longitudinal (LO) dans l'axe du tube et au phonon optique transverse (TO), i.e. selon la circonférence du tube. Il y a une forte dépendance de la fréquence et de l'intensité de ces modes avec le diamètre et la chiralité du nanotube [7].

Il existe une expression empirique qui relie les fréquences ω (en nombre d'onde) des différents modes de phonons directement au diamètre du NT,

$$\omega = \omega_0 + \beta/d_t^n. \quad (2.9)$$

où ω_0 , représente la fréquence de la bande G du graphite et où β et n sont des coefficients empiriques. ω_0 est déterminé expérimentalement par ajustement aux valeurs obtenues. Il ne correspond donc pas toujours avec la valeur des fréquences du graphite même si $dt \rightarrow \infty$ représente ce dernier.

Cette même formule peut être appliquée sur les RBM, sur la bande G ou sur d'autres bandes en changeant les paramètres. Généralement, plus le NT est petit, plus l'énergie de ses phonons est différente de celle du graphite. On peut voir dans le tableau 2.1 les valeurs que l'on retrouve dans la littérature.

Tableau 2.1 Valeurs empiriques pour les paramètres de l'équation 2.9 pour les bandes RBM, D et G ([23][6][44][25]). Ces valeurs ont été mesurées pour des SWNT.

Mode	Fréquence $\omega_0(cm^{-1})$	Exposant n	coefficient du diamètre $\beta(cm^{-1}nm)$
<i>RBM</i>	0	1	248
<i>D</i>	1356	1	-16.5
<i>G+</i>	1591	0	0
<i>G-</i>	1591	2	SC :-45.7 ; M :-79.5

Si on utilise la formule 2.9 pour la bande G-, on peut calculer le diamètre des deux parois comme montré aux expressions 2.10

$$d_{t_M} = \sqrt{\frac{79.5}{1591 - \omega}}, d_{t_S} = \sqrt{\frac{47.7}{1591 - \omega}}. \quad (2.10)$$

Il est toutefois possible d'être plus précis sur le diamètre de chaque paroi avec les RBM puisque ces derniers dépendent moins de la chiralité (θ) que la bande G- en utilisant,

$$d_t = 248/\omega. \quad (2.11)$$

La forme que prend la bande G- donne un bon indice si le NT est métallique ou semi-conducteur. Dans le cas où le NT est métallique, la bande G- est de plus basse fréquence et elle est asymétrique. Quoiqu'associé à une anomalie de Khon [7] cette bande peut être ajustée avec la fonction Breit-Wigner-Fano (BWF),

$$I(\omega) = I_0 \frac{(1 + (\omega - \omega_{BWF})/q\Gamma)^2}{1 + ((\omega - \omega_{BWF})/\Gamma)^2} \quad (2.12)$$

où q représente l'asymétrie alors que ω_{BWF} , I_0 et Γ représentent respectivement la fréquence centrale, l'intensité et l'élargissement. Cette anomalie apparaît seulement quand la densité électronique n'est pas nulle à l'énergie de Fermi, donc seulement pour les NT métallique [7]. La largeur prononcée de cette bande, vient de l'interaction entre les phonons TO et le fond

continue de la densité d'états des NT métalliques. Donc, on peut facilement identifier un nanotube métallique.

Ce n'est pas tous les modes de phonon qui peuvent interagir avec un exciton créé par le photon absorbé dans le NT. Afin de discuter des règles de sélection pour les résonances Raman premier ordre, on considère le cas général d'un SWNT chiral. Un système d'axe où Y est la direction de propagation du photon, Z est parallèle à l'axe du NT et X est perpendiculaire. En utilisant l'approximation d'un dipôle, les règles de sélection des transitions optiques dans un SWNT sont données par $E_\mu^v \rightarrow E_{\mu'}^c$, où $\mu' = \mu$ désigne des transitions permises pour des photons polarisés selon Z et $\mu' = \mu \pm 1$ pour des photons polarisés selon X [22]. Dans le processus d'interaction électron-phonon, le phonon peut diffuser l'électron d'une région de la zone de Brillouin à une autre. Pour les phonons au point Γ , $\vec{q} = m\vec{K}_1$, où \vec{q} est le vecteur d'onde du phonon et m est un entier. Pour la symétrie A de mode de phonon, $m = 0$ et pour E_j de mode de phonon, $m = j$. En combinant les processus d'interaction photon incident - électron, électron - phonon et électron - photon diffusé, on obtient les processus Raman possibles suivant :

$$\begin{aligned}
& E_\mu^v \xrightarrow{\parallel} E_\mu^c \xrightarrow{A(ZZ)} E_\mu^c \xrightarrow{\parallel} E_{\mu'}^v \\
& E_\mu^v \xrightarrow{\perp} E_{\mu\pm 1}^c \xrightarrow{A(XX)} E_{\mu\pm 1}^c \xrightarrow{\perp} E_{\mu'}^v \\
& E_\mu^v \xrightarrow{\parallel} E_\mu^c \xrightarrow{E_1(ZX)} E_{\mu\pm 1}^c \xrightarrow{\perp} E_{\mu'}^v \\
& E_\mu^v \xrightarrow{\perp} E_{\mu\pm 1}^c \xrightarrow{E_1(XZ)} E_\mu^c \xrightarrow{\parallel} E_{\mu'}^v \\
& E_\mu^v \xrightarrow{\perp} E_{\mu\pm 1}^c \xrightarrow{E_2(XX)} E_{\mu\mp 1}^c \xrightarrow{\perp} E_{\mu'}^v,
\end{aligned} \tag{2.13}$$

où les lettres entre parenthèses désignent respectivement la polarisation incidente et diffusée. Le mode A peut donc être détecté dans les configurations de polarisations (ZZ) et (XX) , le mode E_1 est détectable dans les configuration (XZ) et (ZX) et le mode E_2 peut être observé en configuration (XX) . [22]. Ces modes multiples de la bande G (jusqu'à 6 modes) ne sont pas fréquemment observés dans la littérature [38][22][12], puisque des conditions expérimentales spécifiques semblent nécessaires. Ces modes ne sont pas tous visibles sur des mesures d'ensembles, qui sondent toutes les configurations de polarisation par la nature de la mesure, car les modes en polarisation transverse sont faibles. La suppression des modes transverses vient de la dépolarisation (souvent appelée « effet d'antenne » [7]). Dans l'approximation statique pour un cylindre infiniment long, il n'y a pas de charges induites par un champ électrique selon l'axe Z , donc le champ électrique \vec{E}_\parallel est égale au champ externe \vec{E} . Un champ selon X ou Y par contre induit des charges sur les parois du cylindre. Le vecteur de polarisation résultant oppose le champ externe \vec{E} et réduit ainsi le champ électrique \vec{E}_\perp [3]. La polarisabilité écrantée par unité de longueur du nanotube dans la direction perpendiculaire

est décrite par,

$$\alpha_{\perp}(\omega) = \frac{\alpha_{0,\perp}(\omega)}{1 + 8\alpha_{0,\perp}(\omega)/d^2}, \quad (2.14)$$

où d est le diamètre du NT et $\alpha_{0,\perp}$ est la polarisabilité non-écrantée [3]. Donc les modes transverses des gros NT sont plus susceptibles d'être détectés.

Il existe d'autres modes actifs d'ordre supérieur comme les modes D qui sont utiles pour la caractérisation des nanotubes. La bande D à 1350 cm^{-1} est utile car son intensité est reliée à la quantité de défauts dans le NT puisque qu'elle survient seulement lorsqu'il y a rupture de symétrie dans les liaisons sp^2 du réseau hexagonal de carbone [27]. Cette bande apparait aussi en présence de carbone amorphe. Afin de comparer la quantité de défauts entre les échantillons, on mesure simplement le ratio de l'intensité de la bande G sur l'intensité de la bande D (IG/ID).

Tout comme la bande D, la bande G' ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) est un mode deuxième ordre (processus Raman impliquant deux phonons). Pour les NT *armchair*, cette bande n'a qu'une seule raie, mais il se dédouble pour les autres nanotubes et l'énergie des pics augmente lorsque θ (angle chiral) diminue. Cet effet vient de la déformation trigonale du réseau par l'enroulement du nanotube sur lui-même [42].

Des bandes plus faibles forment les modes de fréquences intermédiaires (IFM : $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ à $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) ou le mode M (relié aux harmoniques des phonons hors plan) sont de deuxième ordre et donc peu étudiés étant donné leurs faibles intensités.

2.3.2 Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une méthode puissante de caractérisation des nanotubes. Tout comme la spectroscopie Raman, cette méthode possède plusieurs avantages. Elle permet d'obtenir des informations sur plus d'une transition optique à la fois. Cependant, la préparation des échantillons est plus difficile pour la PL que pour le Raman.

Tout d'abord, pour être actif en PL, les NT doivent être semi-conducteurs, car l'émission vient de la recombinaison radiative des excitons. De plus, il faut que les nanotubes soient individualisés ou dans un petit fagot ne contenant pas de NT métallique, car même si le NT semi-conducteur dans le fagot absorbe un photon, les NT métalliques induisent une recombinaison non-radiative par transfert de charge. La PL est aussi très sensible à l'environnement du nanotube, il est ainsi préférable d'avoir des échantillons de NT suspendus ou individualisés dans une solution ou un polymère.

La première étape pour avoir de la PL est l'absorption d'un photon par le nanotube (excitation). Par la suite l'électron et le trou relaxent respectivement vers le bas de la bande de

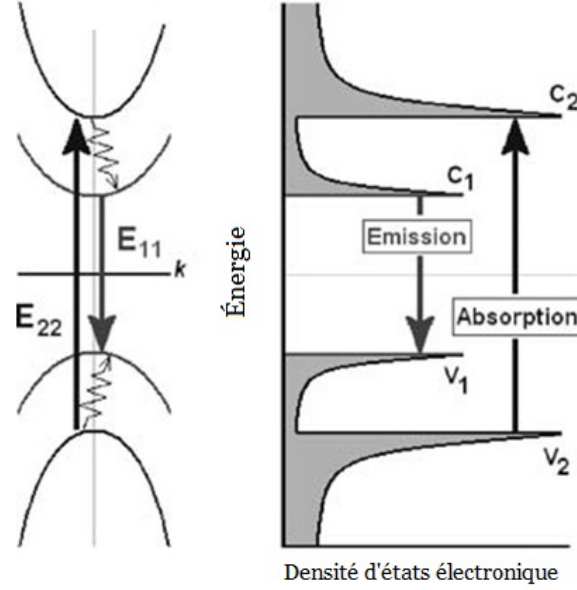


Figure 2.7 Schéma du processus de photoluminescence dans un nanotube de carbone.

conduction et vers le haut de la bande de valence pour finalement se recombiner radiativement à l'énergie E_{11} (figure 2.7). Si l'excitation se fait sur la bande E_{11} , il y a une radiation à une énergie décalée par un déplacement Stokes d'à peine quelques meV. La résonance d'une bande supérieure avec l'énergie du photon émis permettent de tirer de l'information très spécifique pour chaque chiralité de NT semi-conducteur en PL.

En exploitant cette propriété de résonance de l'excitation du NT, on peut obtenir rapidement de l'information sur les NT semi-conducteur présents dans un échantillon. En balayant une gamme donnée de longueur d'onde d'excitation, on obtient une carte d'excitation de la photoluminescence (PLE). On peut voir un exemple de PLE dans la figure 2.8. Dans cette carte, on voit plusieurs NT semi-conducteurs. Chacune des raies correspond à la résonance de l'une des bandes E_{ii} en excitation et la longueur d'onde d'émission (λ_{em}) correspond au gap énergétique du semi-conducteur, qui est relié à la transition optique fondamentale E_{11} . Donc, pour chaque point ayant la même λ_{em} , il s'agit du même SWNT. La bande blanche dans le coin supérieur gauche vient de la lumière d'excitation. Cependant, l'élargissement de cette bande que l'on voit vers 1400 nm et 1500 nm d'émission est dû à la PL des SWNT qui absorbent et réémettent sur leur transitions E_{11} respectives décalées seulement par le faible déplacement de Stokes. On voit aussi les bandes supérieures de chaque SWNT avec les résonances à plus haute énergie. Les raies de 700 nm à 950 nm d'excitation correspondent à la bande E_{22} . Les raies à 500 nm et moins en excitation viennent d'une absorption de E_{ii} où $i \geq 3$. Les bandes que l'on voit vers 1100 nm d'excitation sont les résonances Raman des modes G et G' de la transition E_{11} . Ayant l'énergie de chacune des transitions de chaque

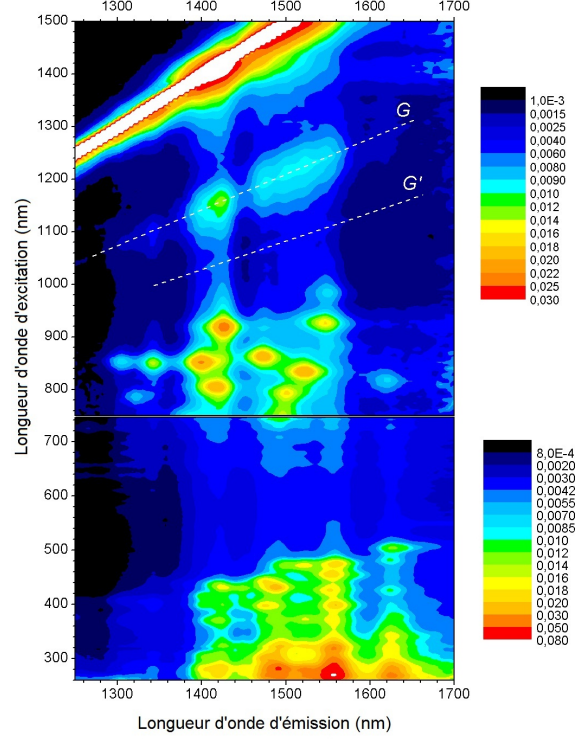


Figure 2.8 a) Carte de PLE de SWNT individualisés en solution. Cette carte de PLE est constituée de deux cartes se superposant à 750 nm. Voir le texte pour description détaillée. Tiré de [29].

SWNT, on peut trouver leur chiralité à l'aide du diagramme de Kataura.

Du à leur structure quasi-unidimensionnelle, l'absorption et l'émission des nanotubes a une forte dépendance avec la polarisation. En effet, une polarisation linéaire parallèle à l'axe du nanotube donne le maximum d'intensité pour la PL (voir la figure 2.9). L'intensité de la PL est proportionnelle au $\cos^2\theta$ de l'angle entre la polarisation linéaire et l'axe de nanotube. Cependant, l'intensité de la PL ne tombe pas tout à fait à zéro avec une polarisation perpendiculaire car, dans ce cas particulier, une faible transition est alors permise [33].

Les premières mesures de photoluminescence excitée (PLE) ont été faites en 2002 [2]. Ces mesures ont permises d'ouvrir le chemin sur la compréhension que nous avons aujourd'hui de ce phénomène. En effet, Bachilo *et al.* propose que la longueur d'onde des transitions E_{11} et E_{22} soient directement proportionnelles au diamètre du NT,

$$\lambda_{11} = \frac{hcd_t}{2a_{cc}\gamma_0} \quad \text{et} \quad \lambda_{22} = \frac{hcd_t}{4a_{cc}\gamma_0}, \quad (2.15)$$

où d_t est le diamètre du NT, a_{cc} est la distance entre les atomes de carbone, et γ_0 est l'énergie d'interaction entre les atomes de carbone voisins [2]. Selon l'équation 2.15, le rapport de

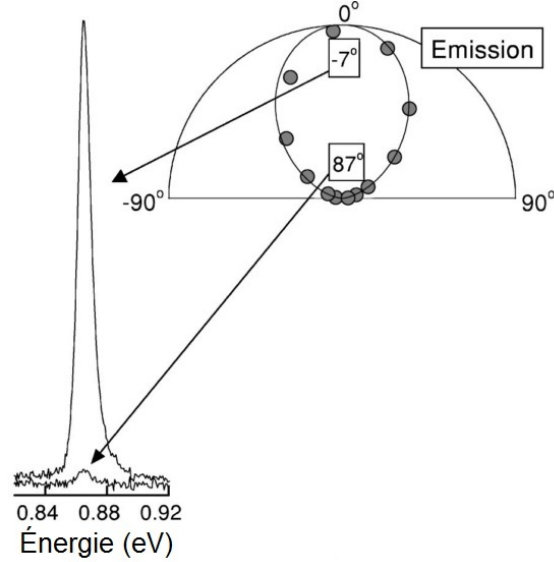


Figure 2.9 Émission en fonction de la polarisation. À gauche, les spectre d'émission pour des angle de -7° et 87° entre l'axe du SWNT et de la polarisation du laser d'excitation. À droite, représentation de l'intensité de l'émission en fonction de cet angle. La ligne pleine est une fonction $\cos^2\theta$. Tiré de [33]

$\lambda_{22}/\lambda_{11}$ est de 2, cependant, ils observent des effets de familles ainsi que le fait que ce rapport de longueur d'onde est de plus en plus petit avec le diamètre grossissant. Ils ouvrent la porte sur le fait qu'il y a peut-être un fort effet excitonique. Cette voie a été prise par Wang *et al.* [45]. En effet, cet article se penche sur l'ampleur de l'énergie de liaison de l'exciton dans un SWNT. Ils utilisent une méthode d'excitation à deux photon, ce qui change les règles de sélection du NT, et observent une énergie de liaison de l'exciton (BE_{ex}) d'environ 400 meV. Normalement, BE_{ex} est très faible dans un semi-conducteur massif (*bulk*) et peut être négligé à condition ambiante. Ce n'est cependant pas le cas dans un nanotube. C'est la dimensionnalité réduite qui amplifie l'interaction coulombienne dans l'exciton puisque la distance entre l'électron et le trou est plus petite en 1D qu'en 3D dû à l'absence du facteur de l'espace de phase r^2 en 1D [45]. De plus, l'exciton voit un écrantage diélectrique plus faible en 1D puisque le champ électrique généré par ce même exciton est majoritairement à l'extérieur du NT là où l'écrantage diélectrique est plus faible. Cette énergie de liaison n'est pas la même pour un exciton créé par une excitation à un ou deux photon (due aux règles de sélection) mais elle n'est jamais négligeable [45]. Donc l'énergie de recombinaison radiative de cet exciton est plus petite que le gap d'énergie E_{11} .

D'autres effets viennent affecter les propriétés électroniques d'une chiralité donnée. Le stress mécanique par exemple peut faire varier la longueur d'onde d'émission de la PL [16]. On peut voir dans la figure 2.10a les spectres Raman (identiques) de SWNT (7,5) à différentes

positions sur l'échantillon (le spectre Raman de la courbe bleu de la figure 2.10b est omis pour fin de clarté). La figure 2.10B est la PL de trois nanotubes (7,5) qui ont des contraintes mécaniques différentes (différents rayons de courbure du NT sur le substrat). On observe un décalage de l'énergie d'émission ainsi qu'une variation de l'intensité (la polarisation de l'excitation est ajustée afin d'être parallèle aux NT). Ceci crée un élargissement important dans les pics de photoluminescence pour des mesures d'ensembles.

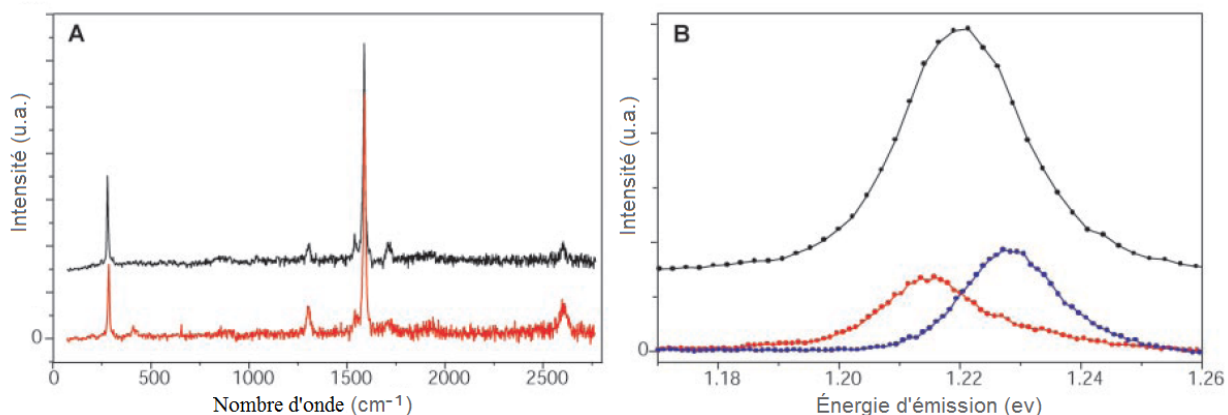


Figure 2.10 a) Spectres Raman identique de deux des trois NT (7,5) mesurés en b). Le troisième a été omis pour la clarté du graphique car il est identique aux autres. b) Spectre de PL de trois nanotubes ayant la même chiralité mais des contraintes mécaniques différentes. Tiré de [16].

Leeuw *et al.* ont montré que le fait d'être dans une matrice de polymère peut aussi influencer les propriétés électroniques d'un NT. En comparant les cartes de PLE sur des SWNT individualisés dans un polymère (pmma) liquide avec le même échantillon à l'état solide, ils observe que le décalage en énergie des transitions E_{11} et E_{22} n'est pas le même pour toutes les chiralités de NT [30]. La figure 2.11a est la carte de PLE des SWNT dans le pmma liquide (cercles blancs) et dans le pmma solide (cercles noirs). L'analyse de ces décalage est présenté dans la figure 2.11b où une dépendance du décalage en fonction de l'angle de chiralité θ et de la transition impliquée est observée. Plus le SWNT est proche d'un NT *zigzag*, plus le décalage est important.

La température peut aussi affecter les propriétés électroniques des NT. Un changement de température peut affecter l'environnement des NT, surtout s'ils sont dans une matrice car la dilatation thermique de leur milieu vient changer les contraintes mécaniques imposées sur les nanotubes. Il y a aussi un décalage du pic d'émission des NT ainsi qu'une variation de l'intensité absolue d'émission. Lefebvre *et al.* ont mesuré un décalage vers le bleu, des raies de PL, qui augmentent quand la température diminue sur un échantillon de SWNT suspendu

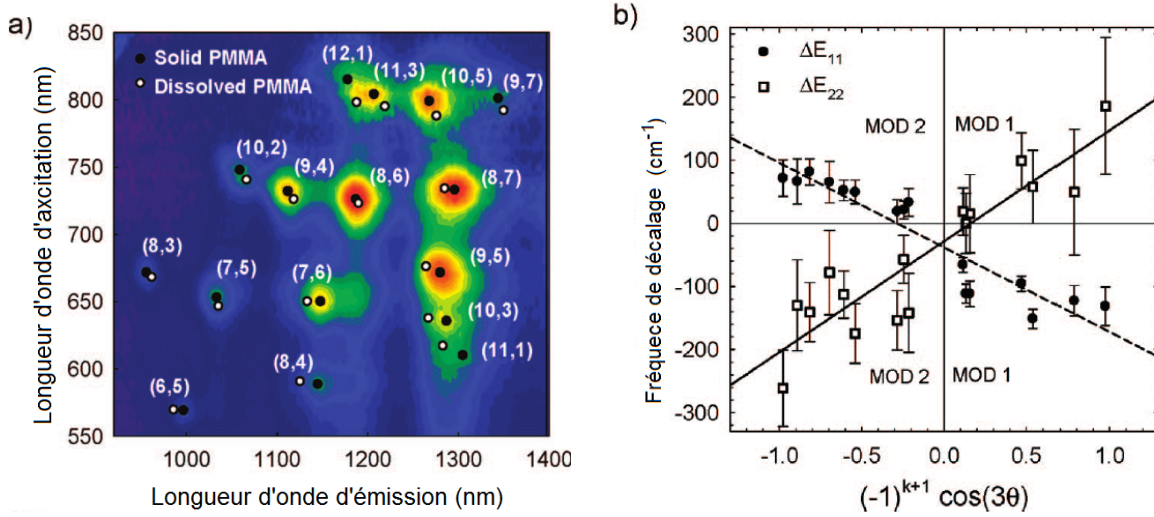


Figure 2.11 a) Carte de PLE de NT dans un polymère à l'état liquide (cercles blancs) et à l'état solide (cercles noirs). b) Décalages mesurés entre l'état liquide et solide en a) en fonction de l'angle chirale (θ). Tiré de [30]

[32]. Ce phénomène n'est pas constant pour toutes les chiralités comme montré dans la figure 2.12 où les SWNT (11,3) et (9,7) montre une très faible variation de l'énergie d'émission alors que le SWNT (7,6) varie de près de 10 meV de 300 K à 5 K.

L'environnement diélectrique d'un nanotube est très influent dans le processus d'émission radiative. Que ce milieu soit un gaz ambiant, une matrice de support (un polymère par exemple) ou simplement un fagot de nanotube, l'énergie de chaque transitions (E_{ii}) change avec le milieu. Lefebvre *et al.* on fait une mesure sur un nanotube semi-conducteur (10,8) suspendu avec un autre SWNT (12,5) en fagot avec celui-ci sur seulement un partie de sa longueur. Ce faisant, ils ont pu faire une mesure de PLE sur le SWNT (10,8) seul (figure 2.13a) et sur le fagot des deux nanotubes (figure 2.13b). Un décalage vers le rouge de 19 meV est observé pour le tube (10,8) quand il est en fagot car son environnement diélectrique immédiat est modifié (point (E_{11}^D, E_{22}^D)). En plus de ce décalage vers le rouge, un transfert de charge est observé dans ce fagot de deux NT. Le SWNT (10,8) est considéré comme le NT donneur et le (12,5) comme l'accepteur car le (10,8) a une plus grande énergie E_{11} que le (12,5). Deux points supplémentaires (E_{11}^D, E_{22}^A) et (E_{11}^A, E_{22}^D) sont visibles sur la carte de PLE du fagot en plus des points caractéristique de chaque NT (E_{11}^D, E_{22}^D) et (E_{11}^A, E_{22}^A). Ces points supplémentaires correspondent à une absorption d'un nanotube et l'émission de l'autre ce qui démontre bien le transfert de charge entre les deux tubes. Ce phénomène est plus important

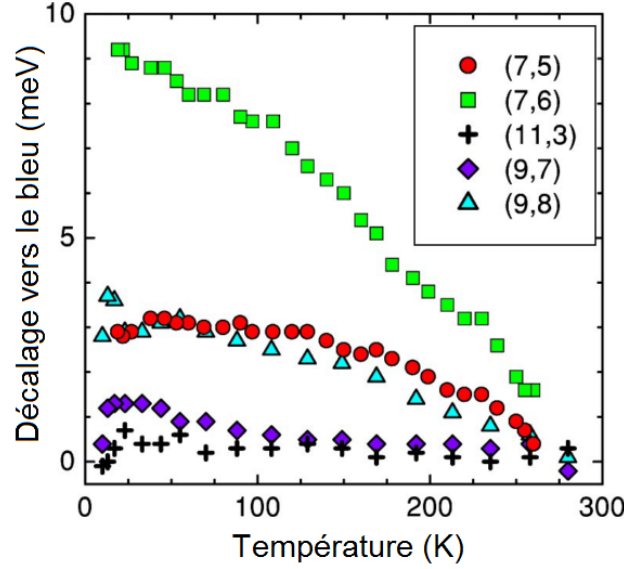


Figure 2.12 Décalage vers le bleu de la PL des nanotubes en fonction de la température. Le décalage nul est défini à 300K. Tiré de [32]

quand le transfert se fait du nanotube donneur vers l'accepteur puisque $E_{11}^D > E_{11}^A$.

On retient des propriétés optiques des NT qu'il est possible de sonder optiquement un nanotube et d'en obtenir de l'information concernant son diamètre et sa chiralité. Les méthodes de spectroscopie Raman et de PL ont été bien approfondi dans la littérature concernant les SWNT.

2.4 DWNT

Les nanotubes double-parois (DWNT) sont les plus simples des des cas de MWNT. De ce fait, ils sont idéal afin d'étudier leurs propriétés. En effet, leur configuration coaxiale permet d'étudier les effets inter-parois, la distribution du courant entre les parois ou encore, les transferts de charges entre ces parois.

Les DWNT peuvent s'assembler sous quatre configurations : un semi-conducteur dans un semi-conducteur (S@S), un semi-conducteur dans un métallique (S@M), un métallique dans un semi-conducteur (M@S) ou un métallique dans un métallique (M@M). Puisque dans une distribution statistique le tiers des NT sont métalliques et les deux-tiers sont semi-conducteurs, on obtient une distribution de configuration probable de DWNT avec 4/9 de S@S, 2/9 de S@M, 2/9 de M@S et 1/9 de M@M.

Contrairement au SWNT qui sont bien compris et caractérisés dans la littérature, les DWNT individuels ne sont que peu étudiés. La majorité des travaux expérimentaux portant

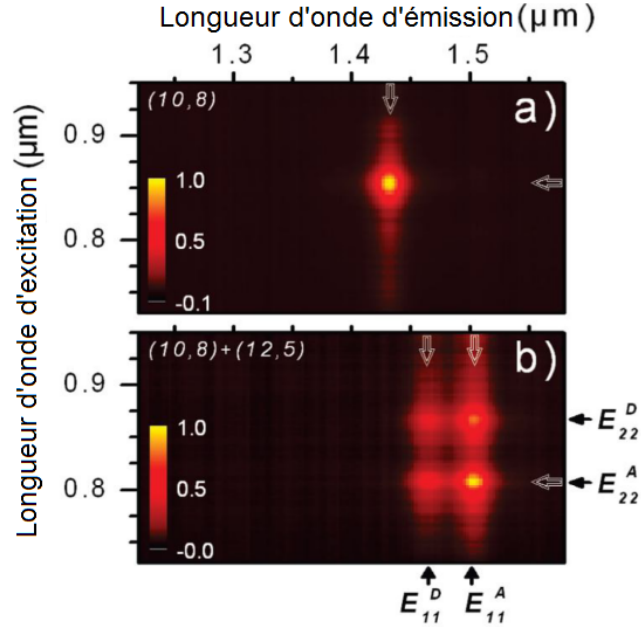


Figure 2.13 a) Carte de photoluminescence excitée sur un NT (10,8) suspendu. b) Carte de PLE sur la prolongation du même NT (10,8) en fagot avec un NT (12,5). Tiré de [31]

sur la caractérisation des DWNT a été faite sur des fagots, des films ou des solutions. Afin d'approfondir notre compréhension de cette structure, il est important d'étudier et de caractériser des DWNT uniques (un seul tube à la fois) puisque c'est par ces mesures que les différences entre espèces seront cataloguées.

Les méthodes de caractérisation conventionnelle par spectroscopie Raman ne sont pas suffisantes afin de bien comprendre un DWNT, puisque qu'il est difficile de différencier un DWNT d'un fagot composé de deux SWNT (ayant des diamètres différents). Le chapitre 4 se consacre à la présentation d'une nouvelle méthode d'identification des DWNT par spectroscopie Raman.

2.5 Sommaire

Une introduction aux nanotubes de carbone a été présentée dans ce chapitre par la description des propriétés électroniques et optiques des NT. La description structurale des NT a été faite avec la présentation des indice (n,m) ainsi qu'avec l'usage du vecteur chiral. La densité d'états ainsi que la dispersion d'énergie ont introduit la nature électronique des nanotubes. Un sommaire des propriétés optiques des NT a été représenté dans un diagramme de Kataura et les méthodes de caractérisation comme la spectroscopie Raman et la photoluminescence ont été décrites afin de sonder les propriétés des nanotubes.

CHAPITRE 3

SYSTÈME DE SPECTROSCOPIE RAMAN ET DE PHOTOLUMINESCENCE

Un système de spectroscopie Raman à haute résolution spectrale a été monté partiellement par François Meunier et Matthieu Paillet [37] et modifié par la suite par moi-même. Le but était d'améliorer le montage Raman et d'ajouter une section servant à faire de la photoluminescence. Ce système est conçu pour mesurer des nanotubes. Comme il a été présenté au chapitre 2, la résonance des transitions optiques des NT est très fine. C'est pour cette raison qu'il faut le plus de longueur d'onde d'excitation possible. De plus, chaque source doit être filtrée avant (passe bande) et après (coupe bande) l'échantillon. Ces sources et le fonctionnement des filtres utilisés sont décrit dans ce chapitre. Une description des systèmes de détection ainsi qu'une section sur les performances du montage y sont présentées. Les chapitre 3.5 et 4 présenteront des résultats typiques obtenus en spectroscopie Raman et en photoluminescence. La figure 3.1a présente le montage. Les sections suivantes décrivent les nombreuses composantes de celui-ci.

3.1 Sources d'excitations

Les sources d'excitations sont les suivantes : les laser à 488 nm, 532 nm et 632.8 nm, un laser titane-saphir couvrant la gamme de 690 nm à 1100 nm et un super continuum (400 nm - 2000 nm). On retrouve à l'annexe A une description détaillée de ces sources ainsi qu'une procédure d'alignement des filtres.

La loi de Bragg (équation 3.1) dit que,

$$2d\sin\theta_m = m\lambda, \quad (3.1)$$

où d est la période du réseau, θ_m est l'angle d'incidence, m est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde de la lumière. En utilisant ce phénomène il est possible de créer des filtres optiques : des réseaux de Bragg en volume (RBV). Dans un RBV, c'est la longueur d'onde résonante qui est diffractée (avec interférence constructive) et le reste de la lumière incidente est transmise. En changeant l'angle d'incidence du faisceau, on change la distance effective entre les plans et ainsi la longueur d'onde de résonance. Afin de créer ce type de filtre, un verre photo-thermo-réactif est exposé et avec des techniques holographiques ainsi qu'un recuit thermique, il est possible d'y faire varier l'indice de réfraction de façon périodique [35]. Ce

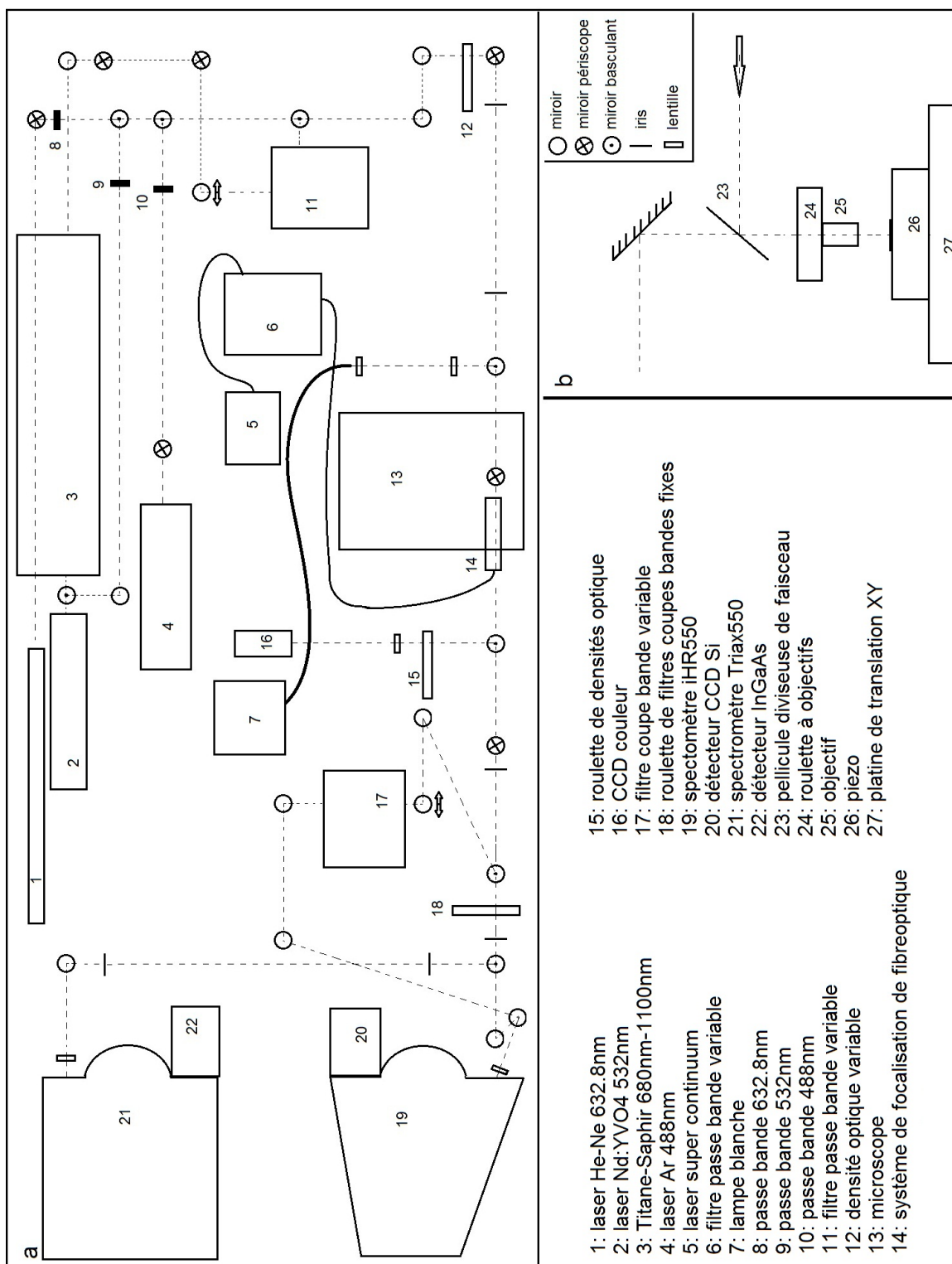


Figure 3.1 a) Schéma du montage optique vue par dessus. b) Vue de face du microscope (13). Les lignes pointillées représentent les différents chemins optiques.

faisant, on obtient des plans semi-réfléchissants ayant une distance constante entre les plans, ce qui donne un réseau de Bragg en volume (RVB). La puissance transmise à la longueur d'onde de résonance est atténuée d'un ordre de grandeur par rapport à la lumière incidente par passage dans le RBV.

3.1.1 LLTF

Le filtre passe-bande laser ajustable (LLTF) (#11 dans la figure 3.1) de *Photon etc.* est composé d'une tourelle possédant trois RBV opérant de 730 nm à 1100 nm. Le but du LLTF est d'éliminer la photoluminescence du cristal de titane-saphir et d'affiner la raie laser. La puissance à la sortie du filtre est de 40% à 50% de la puissance d'entrée dépendamment de la longueur d'onde.

3.1.2 Notch variable

Le notch variable est un filtre optique coupe bande (#17 dans la figure 3.1) permettant de couper le laser d'excitation qui est confondu, après diffusion sur l'échantillon, avec le signal Raman. Il est utilisé afin de faire de la spectroscopie Raman accordable. Ceci est nécessaire car, comme vu au chapitre 2, la section efficace de la diffusion Raman est faible et le détecteur est saturé si la diffusion Rayleigh de l'échantillon n'est pas filtré.

Le notch variable fonctionne aussi avec des RBV, mais contrairement au LLTF, le RBV est utilisé en transmission, c'est-à-dire que le signal continue dans le trajet optique et la résonance (à la longueur d'onde du laser) est diffractée ailleurs, coupant ainsi le laser du signal. Chaque passage dans le RBV coupe un ordre de grandeur de l'intensité du laser. Comme il y a quatre passages, le filtre offre une densité optique de 4.

3.1.3 LLF et notchs fixes

Pour les mêmes raisons que pour le LLTF ou pour le notch variable, des filtres de raie laser passe bande (LLF) et coupe bande (notch) sont utilisés avec les lasers fixes à 488 nm, 532 nm, 632.8 nm ainsi que pour le titane-saphir ajusté à 785 nm afin de faire de la spectroscopie Raman. Les LLF ont généralement une transmission de plus de 50% pour la raie laser. En ce qui concerne les notchs fixes, ils coupent les lasers avec une densité optique (OD) de 6.0 ou plus, ce qui permet de faire de la spectroscopie Raman sur des NT uniques. Pour la photoluminescence, les LLF sont utilisés, mais les notchs fixes sont remplacés par des filtres passe-haut (en longueur d'onde) afin d'atténuer le laser.

3.2 Spectromètres et détecteurs

3.2.1 iHR550 et CCD Si

Tous les spectres Raman (ceux du chapitre 4 par exemple) ainsi qu'une partie des spectres de photoluminescence (avec émission sous 1000 nm) sont faits avec la combinaison d'un détecteur CCD Si (modèle *Symphony* de *Horiba*) et d'un spectromètre *iHR550* de *Horiba* (respectivement #20 et #19 dans la figure 3.1). Ce spectromètre possède deux réseaux et un miroir. Un réseau holographique de 1800 traits/mm couvrant de 450 nm à 850 nm et un réseau de 600 traits/mm centré à 1000 nm. Pour la plupart des mesures, le réseau ayant 1800 traits/mm est utilisé. Le réseau 1800 traits/mm diminue en efficacité pour des longueurs d'onde plus grandes que 850 nm et l'efficacité du détecteur CCD Si diminue en s'approchant du gap énergétique du Si (1.1 eV). Ces deux effets se combinent et donnent un faible rendement dans cette gamme. Un ajustement majeur est nécessaire afin de pouvoir comparer la réponse du système selon les différentes longueurs d'onde. Pour ce faire, le spectre d'un corps noir à 850°C a été mesuré (figure 3.2). La courbe théorique est parfaitement superposée avec la courbe expérimentale de 400 nm à 700 nm. Toutefois, un écart important apparaît, ce qui indique qu'il est nécessaire d'apporter d'importantes corrections aux spectres dans l'infrarouge. Dans la figure 3.2, les spectres théorique et expérimental ont été normalisés l'un par rapport à l'autre à 700 nm, car c'est à ce point qu'on commence à voir un changement de courbure dans le spectre expérimental. À 700 nm correspond aussi à un maximum d'efficacité du détecteur. On peut le constater avec la courbe bleue de la même figure qui représente le ratio entre ces deux courbes. On constate qu'il n'y a pas d'ajustement à faire pour les longueurs d'onde du visible, mais que la réponse du système diminue dans l'infrarouge.

3.2.2 Triax550 et Barrette InGaAs

Une partie du montage est destinée à la détection de la photoluminescence des nanotubes dans l'infrarouge. Elle est composée d'un spectromètre *Triax550* de *Horiba* et d'un détecteur *Oma V InGaAs system* de *PI* (respectivement #21 et #22 dans la figure 3.1). Ce dernier est une barrette (1024 pixels) InGaAs étendue en longueur d'onde (jusqu'à 2.2 μm). Le spectromètre possède une tourelle montée d'un réseau de 150 traits/mm ayant un maximum d'intensité centré à 1200 nm. Une calibration du système a été réalisée à partir d'un émetteur corps noir (figure 3.3) mesuré avec le système dans l'infrarouge proche. La normalisation du spectre théorique du corps noir (850°C) avec la mesure expérimentale a été faite à 1800 nm, puisqu'il s'agit de l'endroit où les courbes divergent l'une de l'autre et où l'efficacité du détecteur est maximale en longueur d'onde. Cette combinaison spectromètre/détecteur permet une résolution de ~ 0.3 nm en détection. Pour les combinaisons InGaAs/réseau 150

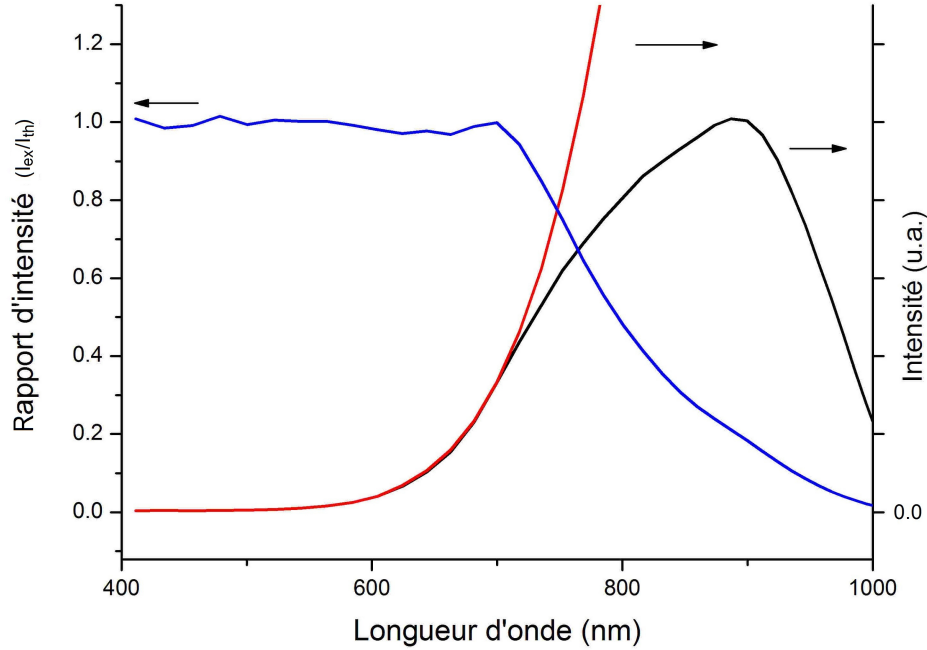


Figure 3.2 Mesure expérimentale de l'émission d'un corps noir à 850°C avec le spectromètre iHR550 (réseau 1800 traits/mm) et le détecteur CCD Si (courbe noire). La courbe rouge est la courbe théorique de ce corps noir normalisée à 700nm avec la courbe expérimentale (voir le texte pour plus d'information). La courbe bleue est le rapport de la réponse du système sur le spectre théorique I_{ex}/I_{th} . La figure insérée permet de voir la différence entre la courbe théorique et expérimentale

et CCD Si/réseau 1800, la majorité de la modulation du rapport d'intensité des courbes théorique/expérimentale vient de l'efficacité quantique des détecteurs.

3.3 Objectifs de microscope

Les objectifs utilisés pour la spectroscopie Raman sont des objectifs de 50× et 100× de *Olympus* dotés respectivement d'ouvertures numériques (NA) de 0.5 et 0.95 et de distances de travail (WD) de 8 mm et 0.2 mm respectivement. Le 100× permet de travailler dans le visible alors que le 50× présente une plage spectral étendue vers le proche IR. Pour cette raison, l'objectif 50× est mieux adapté pour le Raman variable. L'objectif 100× est cependant nécessaire afin de réaliser des spectres Raman de NT uniques (avec les lasers fixes) car il procure une plus grande ouverture numérique et une plus grande résolution spatiale. La taille du faisceau au focus est de l'ordre de λ pour cet objectif. Des objectif de 10× (NA=0.25, WD=7.5 mm) et 20× (NA=0.4, WD=1.7 mm) sont aussi disponibles. Ils donnent une vue d'ensemble et sont utilisés pour le positionnement de l'échantillon. Pour les mesures de pho-

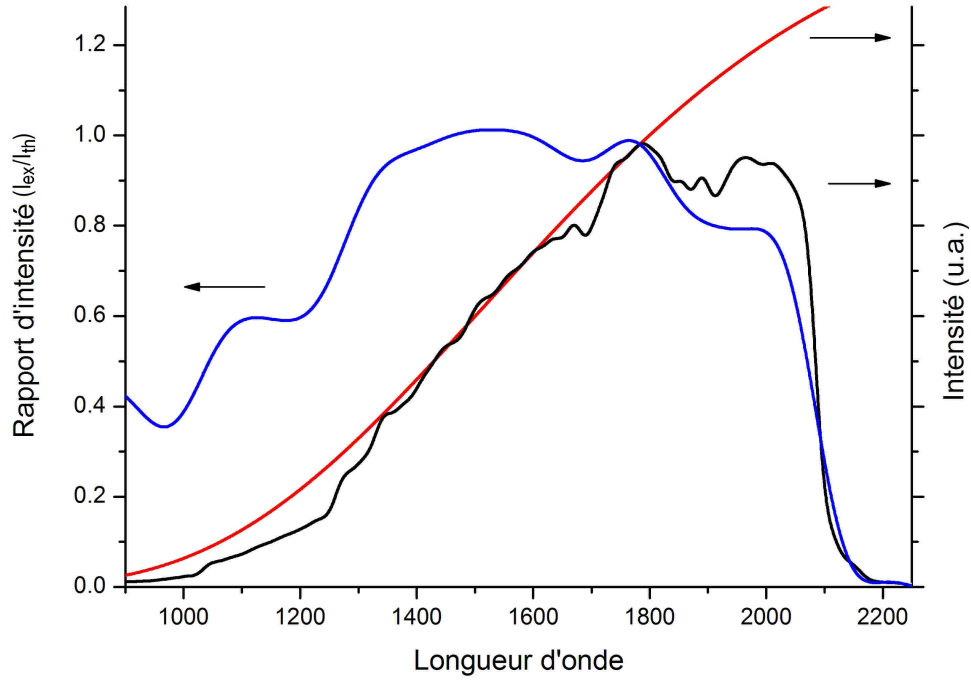


Figure 3.3 Émission d'un corps noir à 850°C mesurée avec le spectromètre Triax550 (réseau 150 traits/mm) et la barrette InGaAs (courbe noire). La courbe rouge est la courbe théorique normalisée à 1800nm avec la courbe expérimentale (voir le texte pour plus d'information). La courbe bleue est le rapport de la réponse du système sur le spectre théorique I_{ex}/I_{th} .

toluminescence sur des ensembles de NT, le choix de l'objectif utilisé dépend de la plage spectrale. Pour un signal sous les 1000 nm, les objectifs 10× ou 50× peuvent être utilisés alors qu'une simple lentille ayant une longueur focale de 35 mm (avec un revêtement C : 1000 nm-1600 nm) est utilisé pour tout signal au dessus de 1000 nm. Les aspects techniques des autres pièces du montage sont présentés en annexe A

3.4 Performance en spectroscopie Raman

Avec le système de Raman variable, il est possible de faire des spectres jusqu'à $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ de l'excitation laser à des longueurs d'onde d'excitation entre 890 nm et 900 nm. À la figure 3.4 on voit le spectre de Raman Stokes et anti-Stokes d'une poudre de soufre mesuré avec une excitation à 894 nm. Il n'y a qu'un espacement de moins de 7 meV entre les cotés Stokes et anti-Stokes du spectre Raman. Pour le reste de la plage d'excitation du titane-saphir, il est possible de faire des spectres à partir de $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$.

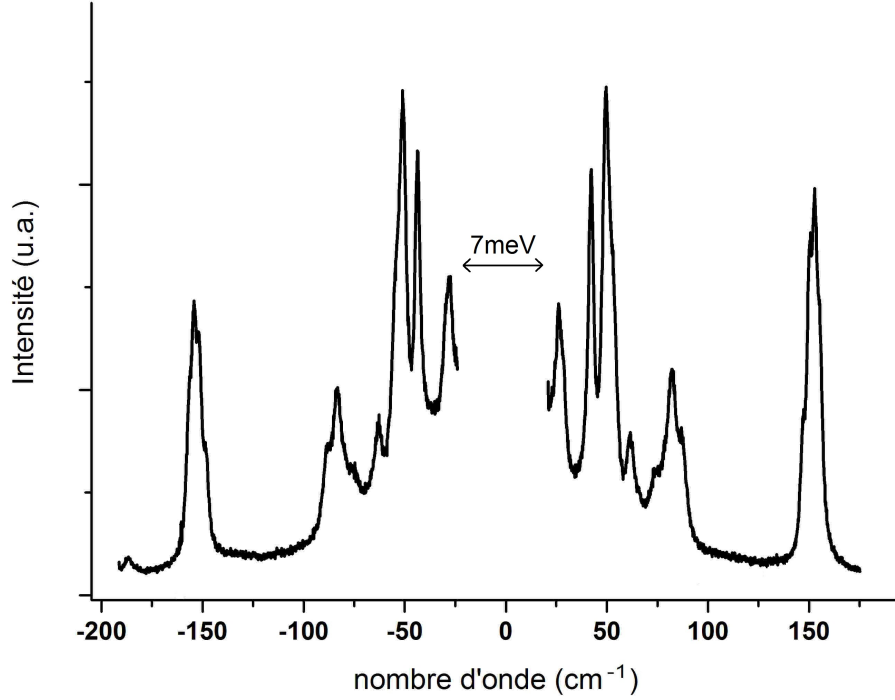


Figure 3.4 Spectre Raman Stokes et anti-Stokes d'une poudre de soufre fait avec le notch accordable avec une excitation à 894 nm.

Les spectres Raman présentés au chapitre 4 ont été réalisés avec ce système dans une configuration de Raman non-accordable. Cette configuration permet une plus grande sensibilité Raman puisque les filtres alors utilisés sont plus efficaces pour atténuer le laser que le notch accordable. Dans cette configuration, il n'est pas possible de mesurer les phonons moins énergétiques que $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$.

3.5 Performance de photoluminescence

La photoluminescence (PL) permet de sonder deux transitions optiques à la fois, une en absorption et une pour l'émission d'un photon par un SWNT. Ces informations permettent d'identifier la chiralité d'un NT et aident à comprendre l'influence du milieu environnant sur les propriétés électroniques des nanotubes.

Cette section présente des résultats de PL obtenus sur des SWNT afin de démontrer les capacités et les performances du montage. Des échantillons spéciaux ont été préparés à cet effet afin de comparer étroitement les résultats de PL avec ceux présentés au chapitre 2 retrouvés dans la littérature. Dans un premier temps les échantillons utilisés seront présentés. Par la suite, des mesures de PL seront présentées et des phénomènes comme le transfert de

charge entre les NT dans un fagot et le décalage vers le rouge des NT en fagot seront mis en évidence. Certains effets de la variation de température sur les propriétés électronique des NT seront présentés.

3.5.1 Préparation des échantillons

Des mesures de photoluminescence ont été effectuées sur des échantillons de nanotubes mono-parois de type HipCo individualisés dans un polymère [13]. Ces NT ont été purifiés par l'intermédiaire d'un polymère aromatique, le poly(9,9-dioctylfluorene, 2,7-dyl) dit PFO. Ce polymère possède une affinité préférentielle pour certaines chiralités de nanotubes ce qui permet, après des traitements d'ultracentrifugation d'enrichir des suspension de nanotubes avec des chiralités précises [18]. Puisque le PFO a une affinité bien plus importante avec les NT semi-conducteurs que les métalliques, cette méthode permet également d'éliminer ces derniers et ainsi avoir un échantillon propice à la luminescence.

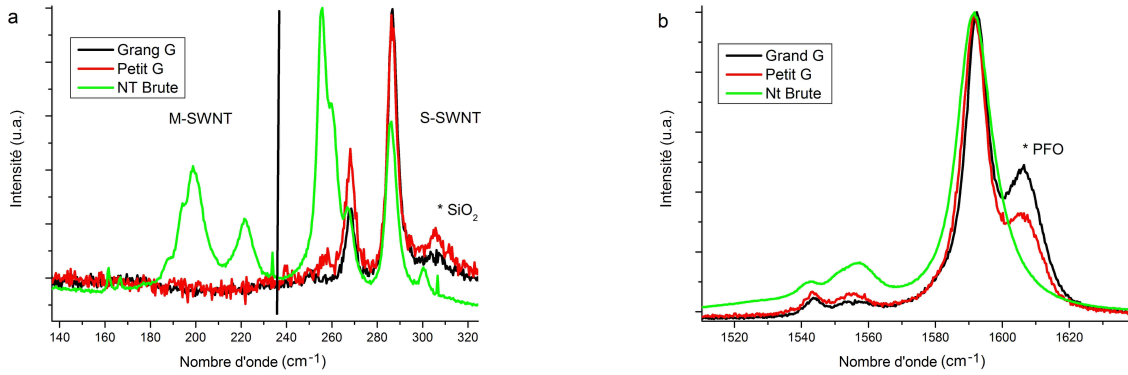


Figure 3.5 a) Spectre Raman de la région des RBM pour les échantillons de tube Hipco brute, purifié à petit G et purifié à grand G avec une excitation à 632.8 nm. La ligne noire verticale indique la séparation entre la majorité des tubes métalliques et semi-conducteurs. La raie marquée d'un astérisque est reliée au substrat de SiO₂. b) Spectre Raman de la région de la bande G des NT pour les trois mêmes échantillons qu'en a). La raie à 1606 cm⁻¹ est associée au PFO.

La figure 3.5 montre un spectre Raman d'un échantillon de SWNT HipCo brute ainsi que sur des échantillons de SWNT HipCo purifiés par cette méthode, un à petit G (LOWG) et l'autre à grand G (HIGHG). En se basant sur le diagramme de Kataura ajusté pour cet environnement diélectrique spécifique, on constate que pour une excitation à 633 nm, les SWNT de moins de ~ 1 nm de diamètre, donc avec un RBM de plus ~ 240 cm⁻¹ selon l'équation 2.11, sont semi-conducteurs et ceux possédant un diamètre plus gros que ~ 1 nm

sont principalement métalliques. Donc, à la figure 3.5a, les pics RBM à gauche de la ligne noire verticale correspondant à des NT métalliques sont éliminés par la purification. On y remarque aussi que les intensités relatives des pics à 268 cm^{-1} et 287 cm^{-1} dépendent de la force de centrifugation. Les spectres Raman de la région de la bande G de ces mêmes échantillons (figure 3.5b) confirment que la purification garde préférentiellement les semi-conducteurs. Les bandes G— observées à 1544 cm^{-1} et 1555 cm^{-1} correspondent respectivement aux NT ayant des RBM à 287 cm^{-1} et à 268 cm^{-1} . De plus, la diminution de l'intensité autour de 1550 cm^{-1} sur les spectres des NT purifiés par rapport au spectre des NT brut est en accord avec le retrait des nanotubes métalliques. La raie à 1606 cm^{-1} est liée aux phonons du PFO puisqu'il est absent du spectre des tubes brut et que son intensité relative augmente avec la force de centrifugation (figure 3.5b). En effet, plus la centrifugation est forte plus la densité de la solution filtrée s'approche de celle du PFO, donc le rapport $\text{volume}_{PFO}/\text{volume}_{NT}$ augmente. D'autre part, Lukaszczuk *et al.* utilise le même polymère et observe un pic très fort à 1604 cm^{-1} [34].

Les NT purifiés ont été déposés sur un substrat de verre. Les mesure de Raman ont été faites avec un objectif de $50\times$ et les mesures de PL avec une lentille achromate ayant une longueur focale de 35 mm. Les deux type de mesures ont été faites en géométrie de rétrodiffusion.

3.5.2 Comparaison des mesures de PL avec la littérature

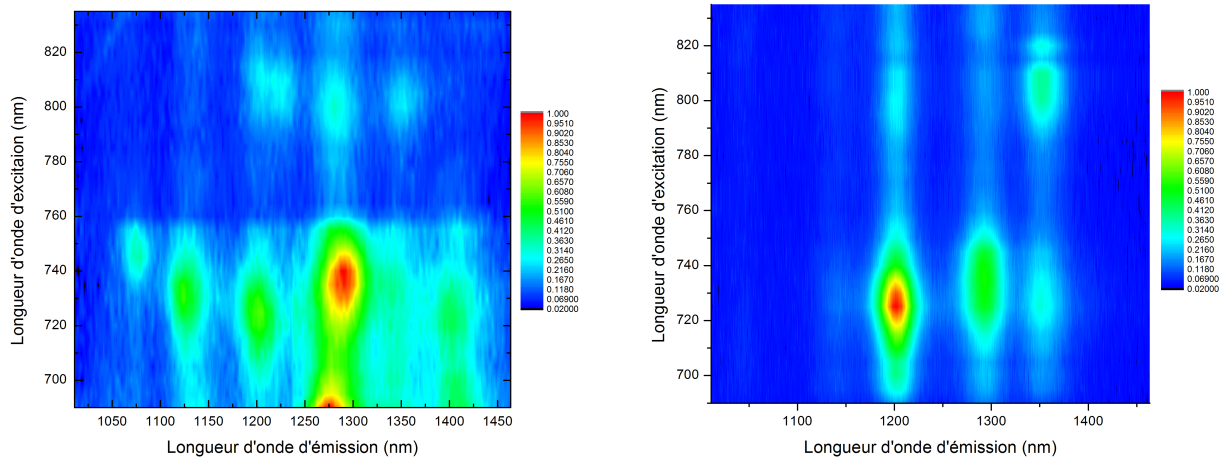


Figure 3.6 Carte de PLE de l'échantillon LOWG (a) et HIGHG (b) sur substrat de verre.

La différence d'intensité relative entre les échantillons est aussi remarquée dans les cartes de photoluminescence excitée (PLE) (figure 3.6) effectuées sur les deux échantillons purifiés

(LOWG et HIGHG). Pour l'échantillon LOWG, les maxima d'intensité dans la carte de photoluminescence excitée présentée à la figure 3.6a) sont indépendants les uns des autres et chaque maxima correspond à une chiralité donnée. Cependant, on observe que dans la carte de PLE mesurée sur l'échantillon HIGHG plusieurs maxima ne peuvent être assignés à aucune chiralité. La sélectivité de la méthode à grand G permet de garder seulement les chiralités (8,6), (8,7) et (9,7) dans l'échantillon purifié mais les maxima d'absorption et d'émission à (805 nm, 1201 nm) et (730 nm, 1351 nm) ne correspondent pas à l'un de ces nanotubes. Ils viennent plutôt du transfert de charge de nanotubes en fagot. Ces points sont respectivement $(E_{22(9,7)}, E_{11(8,6)})$ et $(E_{22(8,6)}, E_{11(9,7)})$ où le photon incident est absorbé par la transition E_{22} d'un NT et émit à la transition E_{11} de l'autre NT [31]. Ceci implique que l'échantillon HIGHG n'est pas optimal car l'individualisation des tubes est manifestement incomplète.

On remarque d'ailleurs un léger décalage vers le rouge des raies d'émission pour les 3 chiralités présentes dans le HIGHG par rapport à leurs pics d'émission dans le LOWG à la figure 3.7. Ces décalages de 2 meV à 4 meV sont moins grands que ceux observés par Lefebvre *et al.* (de l'ordre de 20 meV) [31]. Puisque l'amplitude de ce décalage varie avec la chiralité du NT, on peut conclure que ce ne sont pas tous les NT qui sont en fagot mais un certain pourcentage seulement.

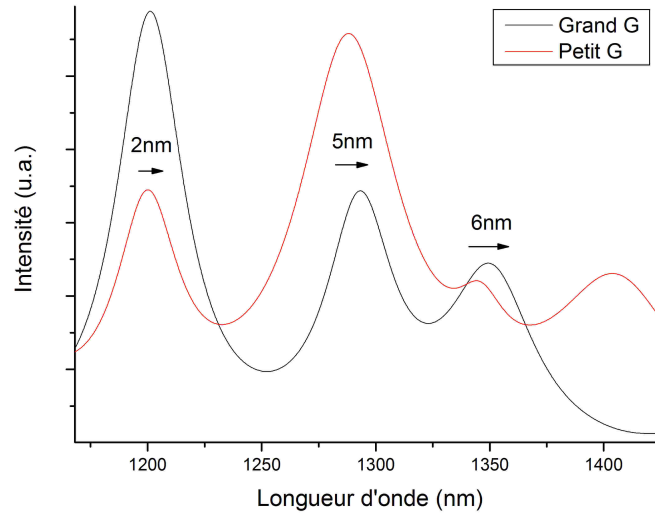


Figure 3.7 Ajustement des données présentées à la figure 3.6 correspondant à une excitation de 730 nm pour les échantillons purifiés à petit G (courbe rouge) et grand G (courbe noire) pour la zone d'émission incluant les trois NT présents dans le HIGHG.

Une expérience de photoluminescence en fonction de la température a aussi été effectuée sur l'échantillon HIGHG. Un balayage de la température a été fait de 80 K à 400 K en

observant les trois NT présents dans l'échantillon, (8,6), (8,7) et (9,7), avec une excitation à 730 nm. Un décalage vers le bleu est observé en diminuant la température pour les trois NT. La figure 3.8 montre ce décalage où le décalage nul est défini à 400 K. Un décalage de 1 nm à 3 nm est en accord avec l'expérience de *Lefebvre et al.* (figure 2.12 [32]) malgré le fait que leur expérience est faite sur des SWNT suspendus contrairement à ceux de l'échantillon HIGHG où les SWNT sont dans un gel de polymère qui exerce différentes contraintes mécanique en fonction de la température.

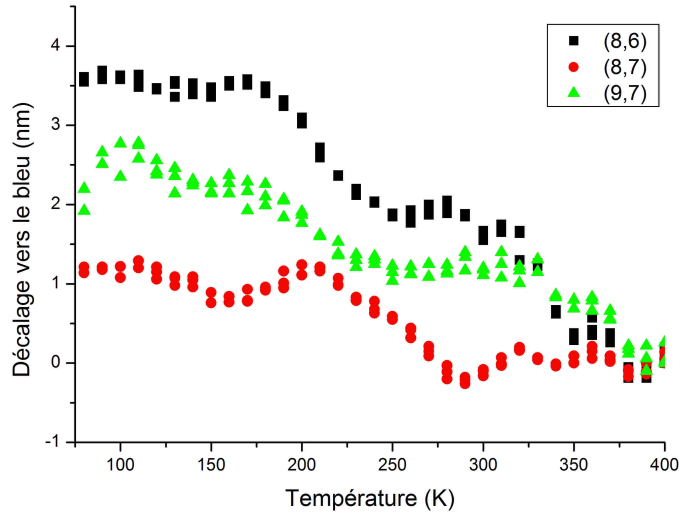


Figure 3.8 Décalage vers le bleu par rapport à la longueur d'onde d'émission à 400K pour les nanotubes (8,6), (8,7) et (9,7) en suspension dans du PFO.

Les expériences présentées dans cette section ont été réalisées dans le but de reproduire différents phénomènes observés dans la littérature. Ces mesures ont permis de tester le système de photoluminescence.

3.6 Paramètres de performance

Le tableau 3.1 présente quelques paramètres de performance du montage. On y remarque qu'il est possible d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre de la longueur d'onde d'excitation. De plus, les objectifs ayant une grande distance de travail sont essentiels afin d'utiliser le cryostat (ce dernier s'installe sur la platine de translation # 27 de la figure 3.1). Ayant une résolution de 0.3 nm en détection pour la PL, de 1 cm^{-1} en Raman et mainte sources d'excitations, ce système est à la fine pointe des systèmes de photoluminescence et de spectroscopie Raman dans le monde.

Plusieurs détails non-présentés permettent le montage actuel. Ce montage a été automatisé afin d'accélérer les mesures. Cette automatisation facilite aussi le changement de lignes optiques. En effet, en moins de 10 minute il est possible de passer d'une ligne laser à une autre ou de la PL au Raman. Ce système facile d'utilisation permet de caractériser les nanotubes sous plusieurs aspects.

Tableau 3.1 Paramètres de performance de certains composants du montage optique

Objectifs	NA	WD	résolution spatiale (mesurée expérimentalement)	plage spectrale (pour une transmission de plus de 50%)
100×	0.95	0.2 mm	$\sim \lambda$	400 nm à 700 nm
50×	0.5	8 mm	$\sim 2 \times \lambda$	400 nm à 1000 nm
10×	0.25	7.5 mm	$\sim 5 \times \lambda$	400 nm à 1000 nm
notch		ΔE du laser (cm^{-1})		plage spectrale d'utilisation
notchs accordable		± 20		890 nm à 900 nm
notchs accordable		± 50		800 nm à 890 nm et 900 nm à 1100 nm
notches fixes		± 100		± 2 nm de λ du notch
Filtre laser		largeur de bande (nm)		plage spectrale d'utilisation
LLTF		2		730 nm à 1100 nm
Systèmes de détection		résolution		plage spectrale d'utilisation
Raman		1 cm^{-1}		400 nm à 1000 nm
PL		0.3 nm		800 nm à 2200 nm

3.7 Sommaire

Finalement, le développement, l'amélioration et la calibration de ce système a été fait afin de faire de la spectroscopie Raman et de la photoluminescence sur des NT. Pour ce faire, plusieurs sources d'excitation et de filtres ont été utilisés. Les mesures de PL présentées dans ce chapitre reproduisant des résultats retrouvés dans la littérature confirment que ce système est performant. Avec le détecteur InGaAs étendu, il serait intéressant d'explorer la PL de DWNT puisqu'il n'est pas tout à fait claire dans la littérature que les DWNT sont luminescents ou non [14][43]. Les spectres Raman qui sont présentés dans le chapitre 4 ont été faits avec ce montage.

CHAPITRE 4

IDENTIFICATION DES PAROIS INTÉRIEURES ET EXTÉRIEURES D'UN DWNT PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Depuis la découverte des nanotubes, la vaste majorité des travaux de recherche ont été effectués sur des SWNT. De ce fait, les méthodes d'identification ou de caractérisation de ces derniers sont bien connues dans la littérature. Les DWNT sont plus complexes et à ce jour, leurs propriétés n'ont été que partiellement explorés. Les DWNT font l'objet de plus en plus de recherche, mais ces travaux sont souvent basés sur des échantillons en solution, ou sous forme de fagot de DWNT. Cette approche comporte de nombreux désavantages. En effet, ces types d'échantillons donnent de l'information sur plusieurs nanotubes lorsque sondés. Il est alors impossible de déterminer si l'information recuite provient des deux parois d'un seul DWNT ou de deux SWNT. Ce chapitre présente des mesures faites sur un seul DWNT à la fois afin de simplifier l'interprétation des données.

Une section sur les conditions expérimentales ainsi que sur les mesures préliminaires à l'identification des DWNT individuels est présentée. Par la suite, la méthode de caractérisation des parois intérieures et extérieures des DWNT par spectroscopie Raman est introduite. Une discussion sur des modes anormaux observés sur les DWNT est aussi présentée.

4.1 Section expérimentale

Avant de pouvoir caractériser les DWNT par spectroscopie Raman, il faut faire quelques expériences préliminaires et ces dernières sont présentées dans cette section. Tout d'abord, la préparation des échantillons est présentée, suivie de la méthode de fonctionnalisation covalente effectuée sur les NT. Par la suite, un survol des mesures électriques réalisées sur ces dispositifs sera introduit car ceux-ci permettront de confirmer l'identification faite pour chaque DWNT. Finalement, des mesures d'absorption seront présentées afin d'ajuster le diagramme de Kataura à l'environnement diélectrique des DWNT.

4.1.1 Préparation d'échantillon

Les échantillons utilisés dans toutes les expériences de ce chapitre sont des échantillons de DWNT synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [10]. Les NT ont ensuite été individualisés et déposés par *spincoat* sur un substrat de SiO₂. Un patron de lithographie a été tracé par dessus ce dépôt afin de former des transistors à effet de champ. Des mesures de

microscopie par force atomique (AFM) ont été effectuées afin de déterminer le diamètre des nanotubes déposés, ce qui permet de facilement identifier les fagots. Les solutions contiennent 82% de DWNT. Cependant, comme les DWNT sont difficiles à individualiser dans le solvant, ce ratio n'est pas parfaitement reflété dans le nombre de dispositifs créés. Dans ce travail, des échantillons comportant 26 transistors SWNT et que 41 transistors DWNT formés d'une seule nanostructure ont été étudiés.

Des mesures électriques ont été faites en contactant les transistors avec des pointes (sondes) sur les électrodes déposées sur les nanotubes. La couche de SiO_2 du substrat sert d'isolant et la grille est le substrat de Si. La tension de grille est variée en appliquant une tension directement sur tout le substrat de Si. Les mesures Raman ont été réalisées avec un objectif de $100\times$ avec une densité de puissance d'excitation de $\sim 1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ en géométrie de rétrodiffusion.

4.1.2 Fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation chimique consiste à créer des liens covalents entre la paroi externe et des groupements chimiques. Du sel d'aryldiazonium est utilisé afin de greffer des groupements 4-bromophényl sur la paroi externe, tel qu'illustré dans la figure 4.1. Cette fonctionnalisation peut être renversée en faisant un recuit thermique à 500°C . Plus d'information sur cette réaction est disponible à la référence [19].

4.1.3 Mesures électriques

Dans un premier temps, l'efficacité de la passivation du NT par cette fonctionnalisation est évaluée avec des mesures électriques sur des transistors fait de SWNT unique. Ainsi, il est possible de mesurer la baisse de la conductivité des NT produite par l'augmentation de la rétrodiffusion sur les défauts créés par les groupements attachés au NT. Ces mesures consiste à la mesure du courant en fonction de la différence de potentiel drain-source avec une tension de grille de -15 V . On observe que le courant diminue de plusieurs ordres de grandeur en moyenne [1] [5] [19] [46].

La fonctionnalisation sera utilise afin de déterminer les contributions des parois internes et externes au courant d'un DWNT car elle n'affecte que la paroi externe. Des mesure similaires ont été effectué sur les transistors DWNT et la diminution de courant moyen est d'un facteur deux. Considérant la différence entre ces rapports de conductivité, cette expérience démontre que la paroi interne peut transporter efficacement un courant électrique et le rapport de conductivité avant/après fonctionnalisation de 2 (à basse tension) suggère que la paroi interne conduit autant que la paroi externe dans un DWNT.

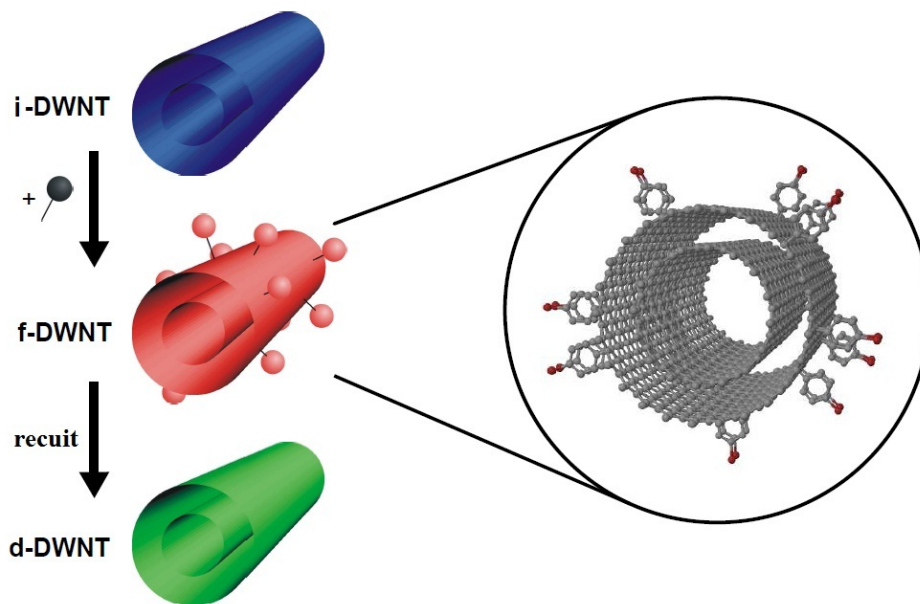


Figure 4.1 Schéma de la fonctionnalisation. De haut en bas : un DWNT parfait (i-DWNT), un DWNT fonctionnalisé (f-DWNT) et un DWNT défonctionnalisé (d-DWNT) avec un recuit thermique. Représentation à l'échelle atomique d'un f-DWNT avec les groupements 4-bromophényles dans la section agrandie. Tiré de [4].

Les DWNT peuvent être formés de tubes métalliques et semi-conducteurs et les mesures de courant avant et après fonctionnalisation permettent de déterminer la nature électronique des NT impliqués. Des mesures de courant en fonction de la tension de grille avec une tension drain-source de 10 mV ont été effectuées afin de déterminer le comportement des DWNT composés de 2 parois métalliques, 2 semi-conductrices et des combinaisons d'une paroi métallique et une paroi semi-conductrice. Ces mesures ont été effectuées sur les transistors DWNT dans leur état intact (i-DWNT), après la fonctionnalisation (f-DWNT) et finalement après la défonctionnalisation (après recuit : d-DWNT).

La figure 4.2 présente les courbes de courant mesurées sur des DWNT. Elles représentent trois types de configuration électronique de DWNT. À la partie *a*), on observe que la modulation du courant en fonction de la tension de grille est importante avant et après la fonctionnalisation, ce qui représente une signature d'un semi-conducteur dans un semi-conducteur (S@S). Pour ce qui est du cas présenté en 4.2b, la modulation du courant est faible pour le DWNT intact, mais importante pour le DWNT fonctionnalisé. Cette signature est assignée à un semi-conducteur à l'intérieur d'un métallique (S@M). Finalement, en 4.2c, on n'observe pas de modulation significative avant ou après la fonctionnalisation. On conclut ainsi que la paroi interne est métallique celle-ci présente peu de modulation en fonction de la fonctionnalisation. Il est toutefois difficile de déterminer si la paroi externe est métallique

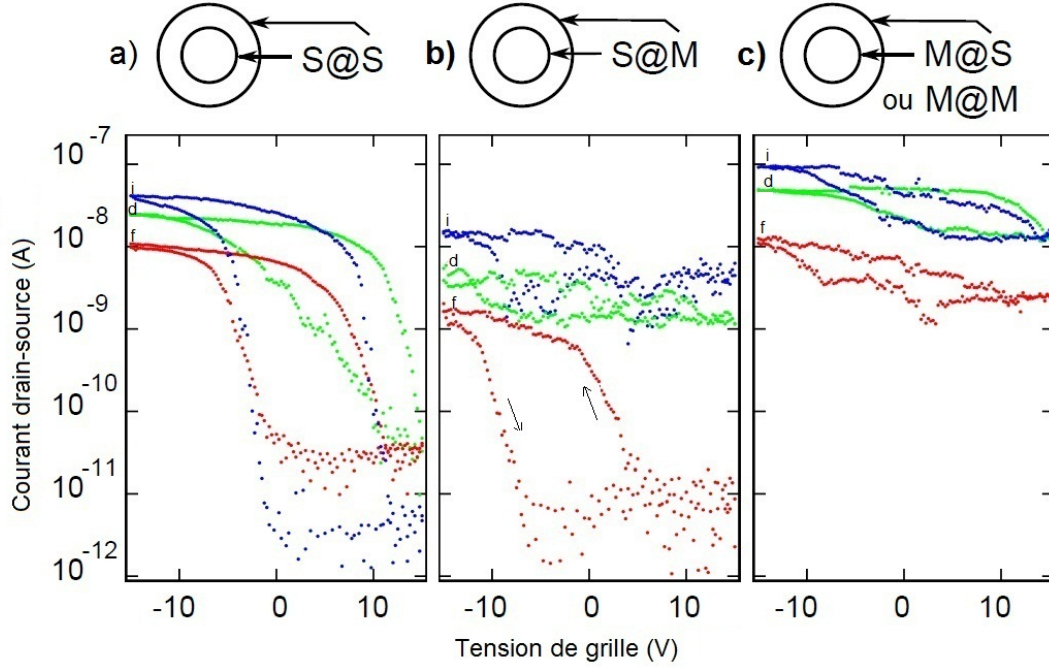


Figure 4.2 Courbes de courant électrique pour des nanotubes individuels en fonction de la tension appliquée sur la grille des transistors. Les cas de figure S@S (a), S@M (b) et M@S (ou M@M) (c) sont représentés. La tension drain-source est de 10mV. Les courbes bleues représentent les mesures sur le i-DWNT, les courbes rouges sont les mesures f-DWNT et les courbes vertes sont les mesures sur les d-DWNT. Les flèches en b) représentent le sens du balayage de la tension de grille. Tiré de [4].

ou semi-conductrice car l'incertitude est trop grande sur le rapport de courant (i-DWNT/f-DWNT), pour une tension de grille positive. On obtient donc une signature similaire pour les M@S et les M@M et il est impossible de déterminer la nature électronique de la paroi externe. Un fait à noter, tous les comportements initiaux sont retrouvés après la défonctionnalisation.

4.1.4 Distribution statistique de configuration des DWNT

Lors de la croissance des DWNT par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), il y a une conformation qui se forme entre les diamètres des parois intérieures et extérieures. Cette conformation crée une différence de rayon légèrement plus grande que la distance inter-plan dans le graphite. Rappelons que le diamètre d'un nanotube est quantifié (équation 2.4) et que cette quantification est d'autant plus significative que le diamètre des NT est petit. Donc pour un diamètre de paroi externe donné, les possibilités de chiralité pour la paroi interne sont beaucoup plus petites que dans le cas inverse. Par conséquent, il est possible que la distribution relative de chacune des quatre configurations des DWNT puisse varier légèrement

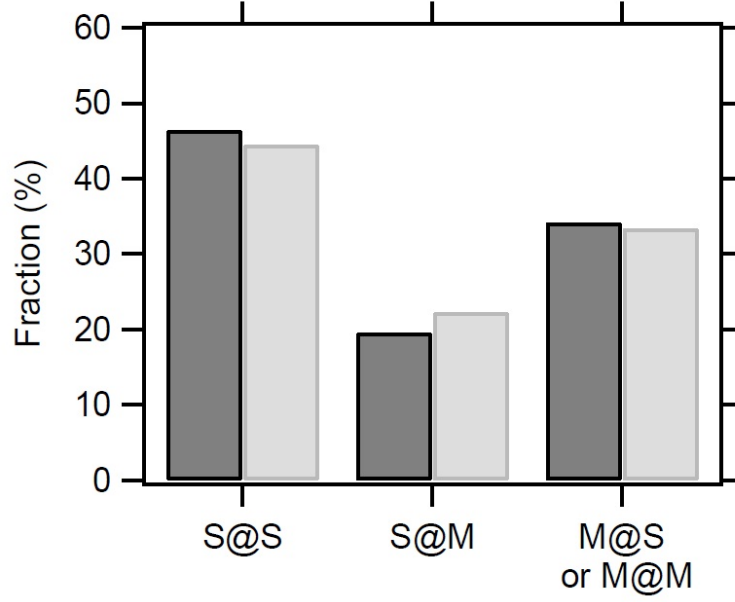


Figure 4.3 Distribution statistique des DWNT en fonction des trois catégories de signature électrique présenté à la figure 4.2. Les colonnes noires et grises représentent respectivement les mesures expérimentales et la distribution théorique. Tiré de [4].

selon la distribution en diamètre des nanotubes crûs pour des petits diamètres ayant une largeur de distribution faible. La distribution obtenue expérimentalement (figure 4.3) est légèrement différente d'une statistique aléatoire et cette différence s'explique probablement du fait que l'analyse statistique est formée d'un ensemble de seulement 41 dispositifs.

4.1.5 Ajustement de l'environnement diélectrique

La figure 4.4 présente un diagramme de Kataura calculé par liaisons fortes [21] modifié de façon à ce que les énergies des bandes E_{11S} , E_{22S} et E_{11M} des familles de NT $2n + m = \text{const}$ soient corrélées avec les pics de la mesure d'absorption (figure 4.4b) mesuré sur un ensemble de DWNT en solution. Les indices S et M indique ici que les transitions sont pour des nanotubes semi-conducteurs ou métalliques. L'ajustement du diagramme de Kataura est fait indépendamment pour la paroi interne (figure 4.4a) et externe (figure 4.4c). Cet ajustement est fait en faisant varier de façon empirique le paramètre de l'énergie d'interaction des liens $C - C$ (γ_0) dans le nanotube. Les pics d'absorption aux énergies 0.825 eV, 0.925 eV, 1.04 eV, 1.35 eV et 1.476 eV sont utilisés afin d'ajuster le γ_0 pour les parois intérieures, alors que les pics à 1.15 eV, 1.2 eV et 1.08 eV sont utilisés pour ajuster les paroi externes. γ_0 varie de -3% pour les parois interne par rapport au calcul de *Jorio et al.* [21], alors qu'il ne varie pas pour les parois externes. Cette méthode est la meilleure façon connue à ce jour pour ajuster

le diagramme de Kataura à l'environnement diélectrique des NT, cette correction permet empiriquement de bien relier les transitions optiques au diamètre.

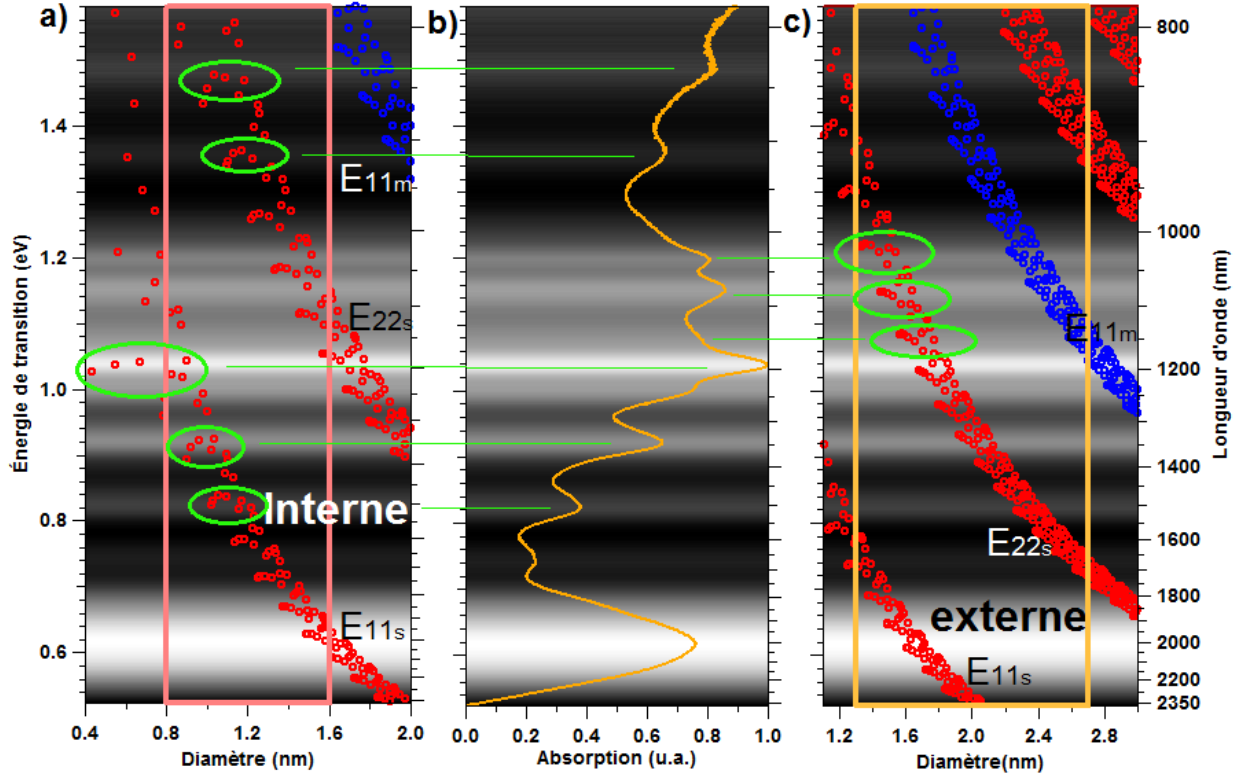


Figure 4.4 Ajustement indépendant du diagramme de Kataura pour les parois internes (a) et externes (c) à l'aide du spectre d'absorption (b) afin que les pics d'absorption correspondent aux énergies des familles de NT. La famille de nanotubes encadrée en (a) correspond au plus grand pic d'absorption.

Cet ajustement donne le diagramme de Kataura de la figure 4.5 qui est utilisé afin d'identifier les DWNT. Les rectangles oranges de cette figure et de la figure 4.4 représentent la distribution en diamètre des parois présents dans nos échantillons.

4.2 Identification des DWNT par la spectroscopie Raman

Un des avantages de la spectroscopie Raman par rapport aux mesures électriques est qu'elle permet de sonder individuellement les parois intérieures et extérieures. Cependant, seulement les DWNT dont les parois résonnant à une longueur d'onde d'excitation disponible peuvent être caractérisées en profondeur. Ainsi, l'identification des parois externes et internes sera possible que sur une petite fraction des échantillons. Cette section présente dans un premier temps l'effet de la fonctionnalisation sur le spectre Raman d'un SWNT. Par la suite,

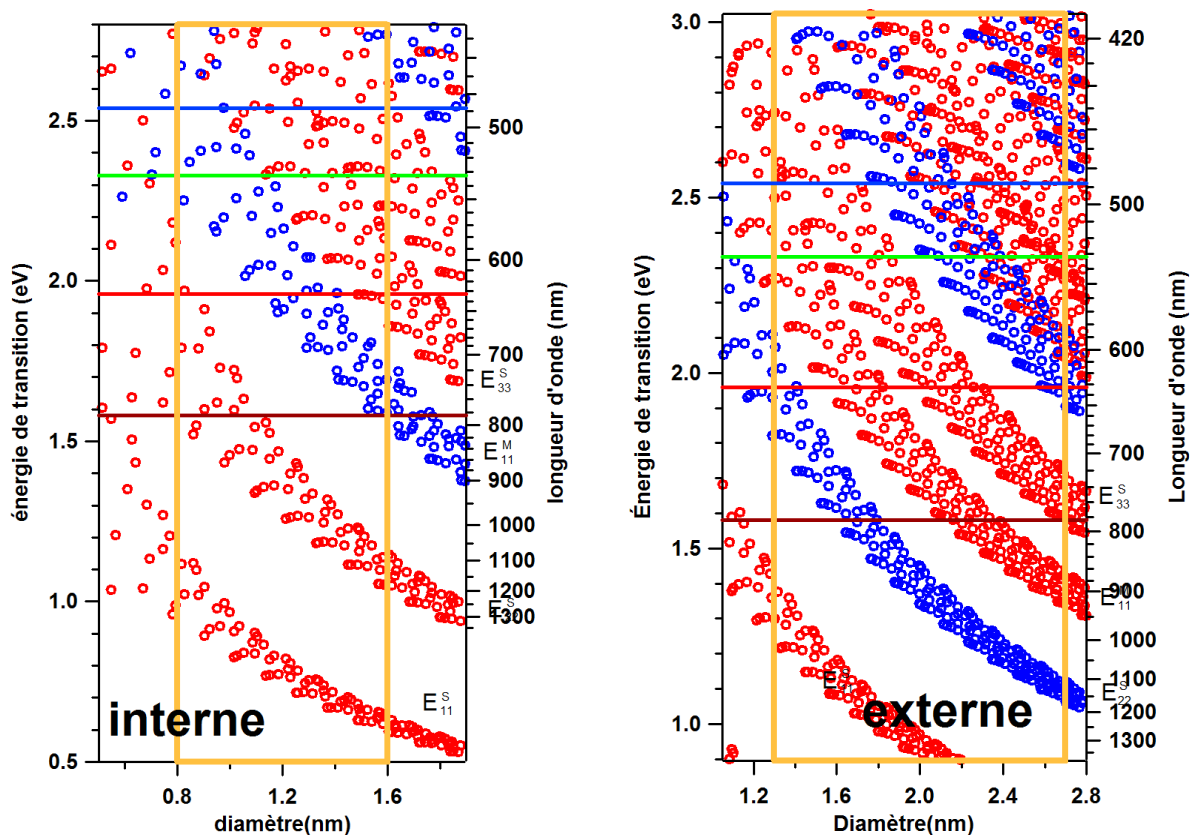


Figure 4.5 Diagramme de Kataura basé sur les données théoriques calculées par liaisons fortes avec un ajustement indépendant de l'énergie d'interaction des tubes internes et externes afin de tenir compte de l'environnement. Les lignes de couleur représentent les énergies des lasers de notre montage de spectroscopie Raman. Ces lignes correspondent à des longueurs d'ondes de 488 nm, 532 nm et 632.8 nm, ainsi qu'au titane-saphir accordable centré à 785nm. Les rectangles orange indiquent la distribution en diamètre des parois internes et externes dans nos échantillons.

les spectres Raman de DWNT M@S, S@S, S@M et M@M seront présentés et analysés en détails.

La fonctionnalisation modifie considérablement la structure électronique de la paroi externe en brisant de nombreux liens sp^2 , ce qui a pour effet de presque complètement détruire la résonance des phonons associés à la paroi extérieure. On peut donc utiliser cet effet afin de distinguer si le NT observé est bien un DWNT et non pas un SWNT. S'il y a toujours un signal Raman après fonctionnalisation, c'est qu'il s'agit d'un DWNT.

Il est cependant rare de voir la résonance des parois interne et externe à la même longueur d'onde d'excitation parce que les diamètres de ces parois diffèrent d'environ 0.7 nm et que celle-ci doivent toutes deux résonner à l'énergie d'excitation. En pratique cela signifie que

les deux transitions doivent être à environ ± 20 meV et ± 100 meV pour pouvoir observer les bandes RBM et G, respectivement. Ceci apparait clairement au diagramme de Kataura à la Figure 4.5.

Malgré que nous ayons un système de spectroscopie Raman accordable basé sur un laser titane-saphir, il s'est avéré impossible de faire une carte de Raman résonant sur un NT individuel, car le filtre coupe bande variable présenté au chapitre 2 ne permet pas de rejeter suffisamment la longueur d'onde laser.

À la figure 4.6, on voit de haut en bas les spectres d'un M@S avant la fonctionnalisation (i-DWNT), après la fonctionnalisation (f-DWNT) et après la défonctionnalisation (d-DWNT). On note, à gauche, dans le spectre du i-DWNT, les RBM des parois externe et interne. De plus, on voit à droite, les bandes G+ et G- des deux parois. Une fois fonctionnalisé, on perd le signal de la paroi externe. On retrouve ce signal seulement après la défonctionnalisation. Puisque la fonctionnalisation affecte seulement la paroi extérieure, on peut aussi conclure qu'il ne s'agit pas de deux SWNT placés côte à côte. Par conséquent, on peut affirmer que le NT observé est bien un DWNT et non pas deux SWNT.

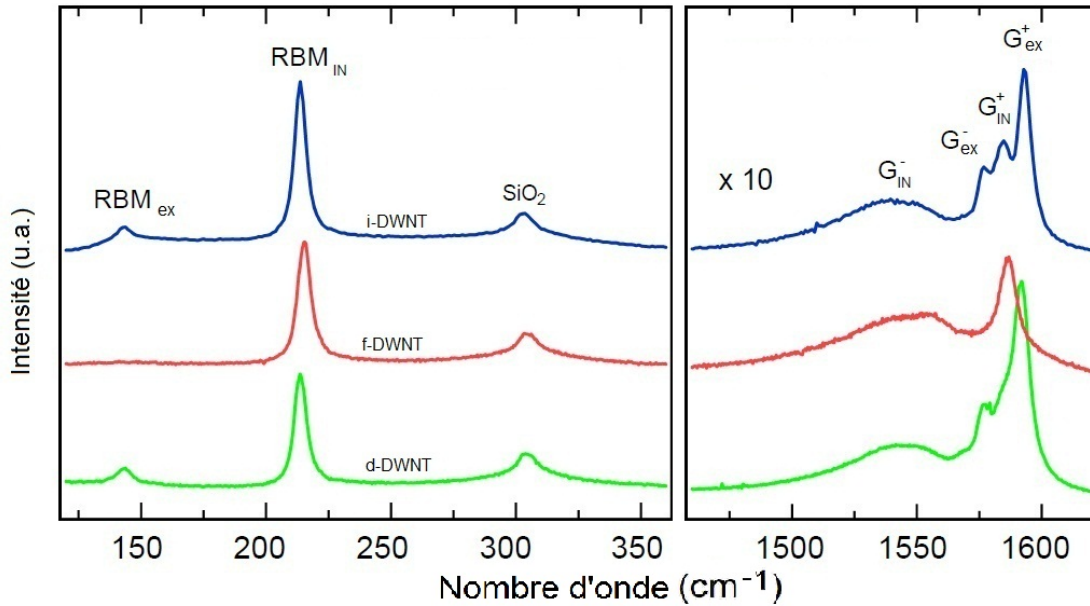


Figure 4.6 Spectres Raman d'un DWNT M@S excité avec un laser à 632.8 nm. Les spectres de haut en bas sont respectivement les spectres du NT vierge, fonctionnalisé et défonctionnalisé. Les régions d'intérêts des bandes RBM et bandes G sont montrées.

Comme expliqué dans le chapitre 2, le spectre Raman d'un DWNT permet d'identifier son diamètre, ses indices de chiralité et sa nature électronique. En effet, si la ou les bandes G- sont larges (> 15 cm⁻¹), il s'agit d'une paroi métallique. Ceci peut être confirmé en calculant

le diamètre de la paroi à partir de la fréquence du RBM et de la bande G— pour ensuite vérifier à l'aide du diagramme de Kataura que l'énergie d'excitation ainsi que le diamètre calculé correspond à une bande métallique ou semi-conductrice. Cette identification peut ensuite être validée à partir de l'information tirée de la mesure électrique. Naturellement, l'identification des natures électroniques des NT à partir des résultats électrique et Raman doivent être consistant. Un exemple de spectres Raman pour chacune des configurations M@S, S@S, S@M et M@M ainsi que l'analyse de ceux-ci seront présentés ci-dessous.

4.2.1 DWNT M@S

Le spectre d'un DWNT excité avec un laser à 632.8 nm est présenté à la figure 4.7. Il y a 4 raies dans la région de la bande G (autour de 1590 cm^{-1}). Le pic avec la plus haute fréquence (1593 cm^{-1}) correspond à la bande G+ de la paroi extérieure (G+ex). La raie à 1584 cm^{-1} est assigné à la bande G+ de la paroi interne (G+in). Rappelons que la resonance de la bande G subit un décalage dû à la présence de la paroi externe. Finalement, en considérant que plus le NT est petit plus la bande G— s'éloigne de la bande G+, on assigne ainsi les raies à 1539 cm^{-1} et à 1576 cm^{-1} aux bandes G— des parois interne et externe respectivement (G—in et G—ex). On remarque que la bande G—in est beaucoup plus large (59 cm^{-1}) que la largeur à mi-hauteur (FWHM) typique des raies Lorentziennes associées aux RMB ou à la bande G (environ $5\text{--}6\text{ cm}^{-1}$). On attribue donc cette bande à la bande BWF d'un NT métallique et on conclue que la paroi intérieure est métallique.

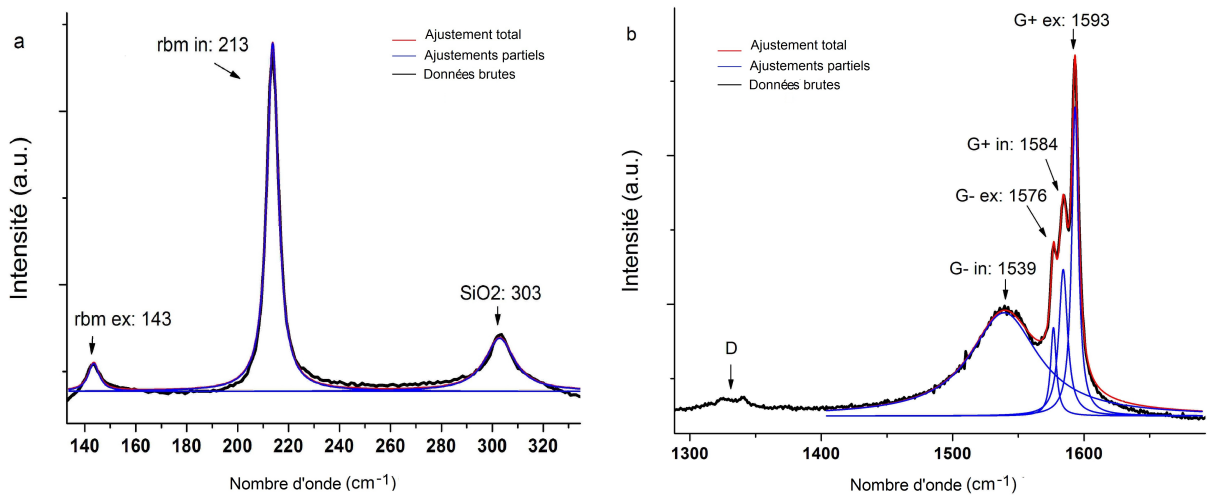


Figure 4.7 Spectre Raman d'un DWNT dont la paroi intérieure est métallique et la paroi extérieure est semi-conductrice. Les régions d'intérêts sont montrées : la région des RBM (a) et la région de la bande G (b). Excitation à 632.8nm.

En utilisant les bandes G– et l’expressions 2.10, on obtient des diamètres de 1.20 nm et 1.78 nm pour les parois internes et externes. On peut aussi utiliser les RBM et l’équation 2.11 pour trouver des diamètres de 1.17 nm et 1.73 nm pour les deux parois de ce DWNT, ce qui est en accord avec les résultats obtenues avec les bandes G–. Sachant que pour avoir résonance il faut que l’énergie d’excitation soit très près de l’énergie de transition, on trouve à partir du Kataura présenté à la figure 4.5 que les deux parois ont des indices (15,0) et (13,12) pour les NT interne et externe respectivement. Cette assignation est possible car la résonance du RBM n’est possible que lorsque l’énergie d’excitation est à moins de ~ 20 meV des résonances électroniques des NT. Ainsi, le diagramme de Kataura permet d’éliminer la plupart des configurations possibles.

La méthode d’identification de la nature électronique des parois par la spectroscopie Raman va plus loin que la méthode par mesure électrique dans un cas comme celui-ci où la paroi interne est métallique. En effet, avec cette méthode l’identification de la paroi externe est possible contrairement à la méthode électrique.

Avec les longueurs d’onde d’excitation disponibles, on note que les NT métalliques internes sont plus facilement visibles que les métalliques externes car la transition fondamentale (E_{11}) est celle qui possède la plus forte absorption. Lors de l’observation d’un NT interne métallique, il est presque certain qu’il y a résonance avec la transition E_{11_M} . Il est possible d’obtenir une résonance d’excitation sur les transitions E_{11_tM} et E_{22_M} pour des parois externes métalliques de grand diamètre. Ceci contraste avec les NT semi-conducteurs où les transitions E_{22_S} , E_{33_tS} et même la E_{44_S} sont généralement sondées. Plus la transition sondée est proche de la transition fondamentale E_{11} , plus l’intensité Raman sera grande.

4.2.2 DWNT S@S

On peut faire le même exercice pour le DWNT présenté à la figure 4.8. Les diamètres des parois obtenus à l’aide des fréquence de RBM (172 cm^{-1} et 310 cm^{-1}) sont de 0.8 nm et 1.5 nm. Cependant, les bandes G ne sont pas aussi explicites que pour le DWNT précédant puisque le signal est beaucoup plus faible. Cette faible intensité s’explique par une plus grande distance entre l’énergie d’excitation et celle des transitions optiques des parois de ce DWNT. Cependant, ces écarts d’énergie sont plus petits que 20 meV car les RBM sont détectables. On peut toutefois assigner les modes G+ex et G+in aux pics à 1595 cm^{-1} et 1589 cm^{-1} . Le seul autre pic qu’on distingue est à 1546 cm^{-1} . Le grand écart entre cette bande et 1591 cm^{-1} correspond à l’écart pour un nanotube interne. De plus, la forme Lorentzienne de ce pic ($\text{FWHM} = 7\text{ cm}^{-1}$) indique qu’il s’agit d’un semi-conducteur. En se fiant au diagramme de Kataura (figure 4.5) et sachant que ces résonances se produisent à 632.8 nm, on conclue que la paroi interne ne peut être que semi-conductrice et qu’il s’agit d’un NT (8,4) et que la

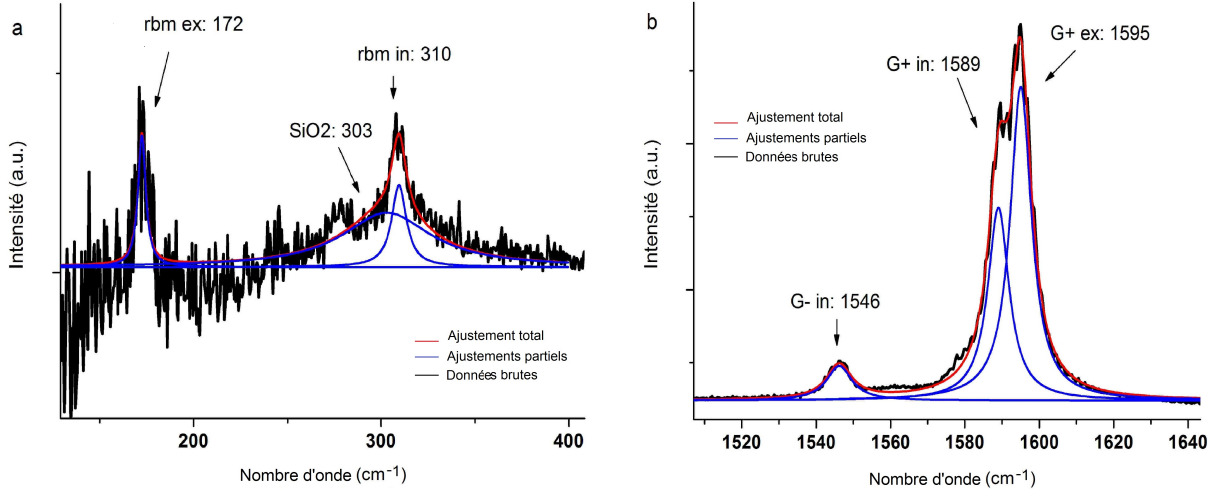


Figure 4.8 Spectre Raman d'un DWNT dont les deux parois sont semi-conductrices. Les régions d'intérêts sont montrées : la région des RBM (a) et la région de la bande G (b). Excitation à 632.8nm

paroi externe est semi-conductrice avec des indices (14,7). Il s'agit donc d'un DWNT S@S, ce qui concorde avec la mesure de transport présentée à la figure 4.2b. Cependant, il faut noter ici que le diamètre calculé avec la bande G- de la paroi interne (1 nm) ne correspond pas au diamètre calculé à l'aide du RBM (0.8 nm). L'assignation de la chiralité peut quand même être faite avec confiance puisque aucune autre chiralité ne peut correspondre à cette plage de diamètre (0.8 nm à 1 nm) tout en ayant une résonance RBM à 632.8 nm. De plus, rappelons que le diamètre calculé avec le RBM est plus précis que celui calculé avec G-.

4.2.3 DWNT S@M

Dans le processus d'identification des DWNT (ou tout autre NT), il est fréquent d'observer les bandes G (G- et G+) pour les parois interne et externe sans observer les RBM. Ceci rend l'identification plus difficile puisque l'information sur les diamètres est moins précise. Dans le cas présenté dans la figure 4.9a, on observe les bandes G+ et G- pour les deux parois de ce DWNT. Les courbes en bleu sont les ajustements partiels de chacune de ces bandes. On assigne les pics aux bandes $G+_{ex}$: 1593 cm^{-1} , $G+_{inx}$: 1584 cm^{-1} , $G-_{ex}$: 1574 cm^{-1} et $G-_{in}$: 1565 cm^{-1} . La bande $G-_{ex}$ est large et ajustée avec une fonction BWF (équation 2.12). La bande $G-_{in}$ est plus étroite et est donc ajustée avec une Lorentzienne. Cet ajustement indique que ce DWNT serait un S@M. En utilisant l'équation 2.10, on calcule des diamètres d'environ 1.4 nm et 2.2 nm pour les parois internes et externes. Sachant que les deux parois ont chacune une résonance relativement près de la longueur d'onde d'excitation

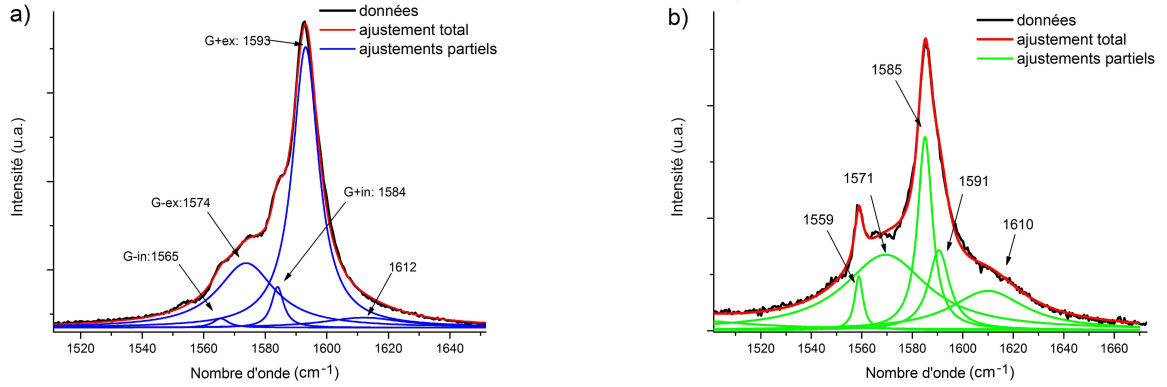


Figure 4.9 a) Spectre Raman d'un DWNT dont la paroi intérieure est semi-conductrice et la paroi extérieure est métallique. Excitation à 632.8 nm. b) Spectre Raman de ce même DWNT excité à 532 nm.

(532 nm), il est possible, à l'aide du diagramme de Kataura, de confirmer l'assignation S@M. Cette assignation concorde bien avec les mesures électriques qui ont été faites sur ce dispositif. Cependant, n'ayant pas les fréquences des bandes RBM, il est difficile d'assigner des chiralités précises. La bande à 1612 cm^{-1} sera discutée dans la section 4.3.

4.2.4 DWNT M@M

Le dernier cas de figure est le DWNT dont les deux parois sont métalliques (M@M). Ce cas est relativement peu commun, car il possède une probabilité d'occurrence de seulement 1/9. Rappelons qu'il est impossible de différencier un dispositif transistor fait d'un M@M d'un dispositif fait d'un M@S avec la mesure de transport électrique (voir section 4.1.2) alors que cela est possible en Raman.

Le spectre Raman présenté à la figure 4.10 a été mesuré avec une excitation à 532 nm. On y distingue des bandes G+ des parois internes et externes à 1579 cm^{-1} et 1596 cm^{-1} qui ont des formes Lorentziennes ($\text{FWHM} \approx 7 \text{ cm}^{-1}$) ainsi que les deux bandes BWF (1535 cm^{-1} et 1563 cm^{-1}) associées au bandes G- des deux parois qui sont larges et asymétriques (FWHM de 62 cm^{-1} et 27 cm^{-1}). Les RBM de ces DWNT sont trop faibles pour être détectables. L'identification des chiralités à l'aide du diagramme de Kataura est difficile pour ce cas. De plus, le fait que la bande G+ de la paroi interne soit à 1579 cm^{-1} , ce qui est faible pour cette bande, est un indice que l'équation 2.10 pourrait produire des résultats erronés. En effet, avec cette équation on trouve des diamètres de 1.2 nm et 1.7 nm, mais aucun NT métallique de moins de $\sim 1.9 \text{ nm}$ ne résonne à 532. La mesure électrique de ce transistor indiquait une paroi

interne métallique et le spectre Raman nous indique que les deux parois sont métalliques toutefois sans permettre toutefois de déterminer le diamètre.

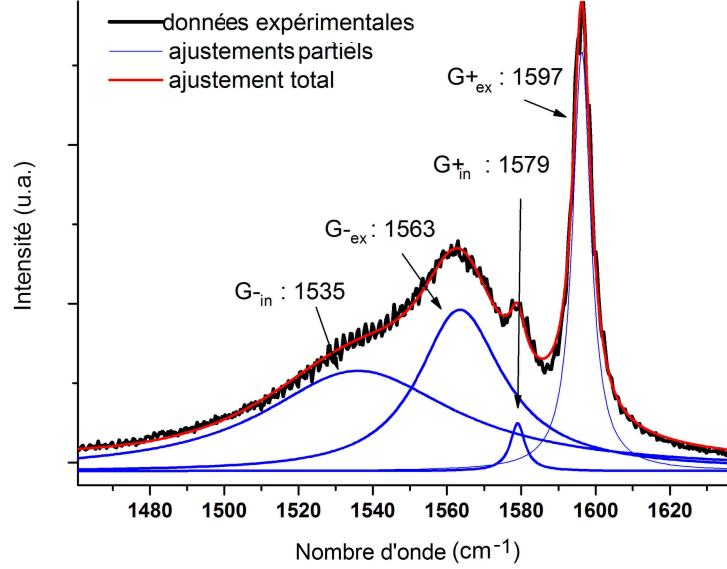


Figure 4.10 Spectre Raman d'un DWNT dont les deux parois sont métalliques. Excitation à 532 nm.

Pour conclure cette étude couplée sur l'identification des deux NT d'un DWNT, on retient qu'il est possible d'assigner un type (M ou S) à une paroi par la forme de la bande G^- et qu'on peut calculer le diamètre des NT avec cette même bande ou avec le RBM. Avec le diamètre et l'énergie d'excitation on peut situer le NT sur le diagramme de Kataura et en identifier la chiralité dans certains cas.

Cependant, il est possible que le calcul du diamètre à partir des RMB ou de la bande G^- soit affecté par des effets inter-parois. Il serait intéressant de faire des mesures TEM sur les mêmes DWNT afin de déterminer si la formule empirique 2.9 est valable pour les DWNT. Comme présenté ci-haut, on ne peut pas se baser seulement sur les formules empiriques reliant le diamètre des NT à leurs bandes de phonons retrouvées dans la littérature puisque ces mesures ont été effectuées sur des SWNT et il est possible que certains décalages surviennent dû à des interactions entre les parois.

4.3 Modes Raman anormaux non-identifiés

Tel qu'observé à la figure 4.9 de la section 4.2.3, des modes de phonons supplémentaires apparaissent à des fréquences légèrement supérieures à celles de la raie G+. De tel phonons ont déjà été rapportés dans la littérature, mais leur présence est permise seulement pour une polarisation bien spécifique et peu favorable [22]. Dans un premier temps, des spectres illustrant la présence de ces raies supplémentaires seront présentés. Par la suite, des hypothèses sur l'origine de ces raies seront discutées.

On observe dans la figure 4.11a un épaulement à droite de la raie G+ à plus haute fréquence que 1600 cm^{-1} . Par ailleurs, on aperçoit dans la figure 4.11b une bande M anormalement intense.

Cette bande M ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) est attribuée à une harmonique des résonances hors-plan qui est anormalement intense sur ce DWNT spécifique, ce qui soulève de nombreuses questions sur l'origine de cette amplification du signal. Dans le cadre de ce travail, il est difficile d'émettre des hypothèses concrètes qui permettent d'expliquer l'intensité de cette bande M, surtout qu'elle n'est observée que sur un seul échantillon.

Pour les DWNT comportant seulement une paroi semi-conductrice, des modes supplémentaires apparaissent à une plus haute fréquence que 1600 cm^{-1} . Ce mode est généralement faible et se présente souvent sous la forme d'un épaulement au pic $G+_{ex}$, comme on peut voir dans la figure 4.11a à 1621 cm^{-1} .

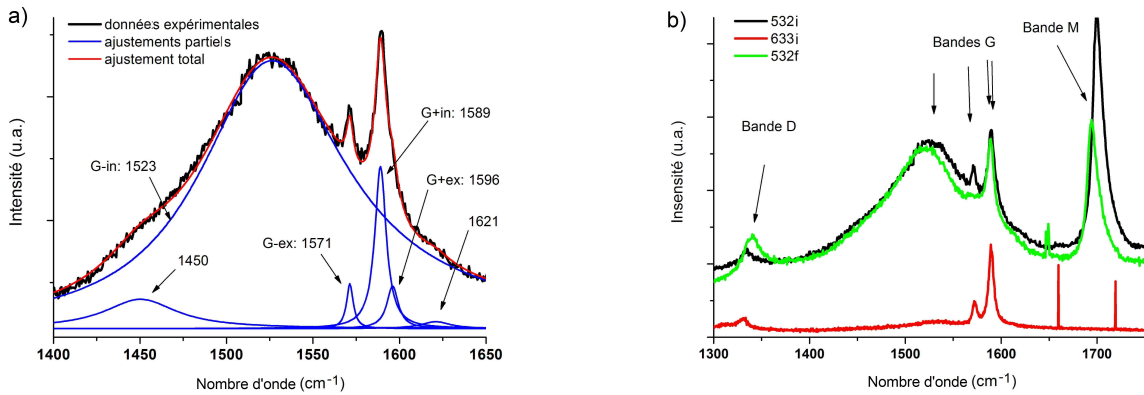


Figure 4.11 Spectres Raman d'un DWNT dont la paroi intérieure est métallique et la paroi extérieure est semi-conductrice excité à 532nm. a) Région de la bande G avec les ajustements partiels et total de cette dernière. b) Région de la bande D à la bande M montrant les spectres Raman dans l'état intact et fonctionnalisé pour une excitation de 532 nm et le spectre du DWNT intacte à 623.8 nm.

Il est important de mentionner que cette bande peut être difficile à observer. Prenons le cas de la figure 4.9 où le pic à 1612 cm^{-1} apparaît comme un léger épaulement à peine perceptible. Il est tout à fait possible d'ajuster les bandes G+ et G- de ce DWNT sans se soucier de la bande en haut de 1600 cm^{-1} . Cependant, en comparant l'ajustement à 4 raies ($G_{+ex}, G_{+in}, G_{-ex}$ et G_{-in}) avec celui à 5 raies ($G_{+ex}, G_{+in}, G_{-ex}, G_{-in}$ et bande en haut de 1600 cm^{-1}), on remarque que le second est plus représentatif pour les hautes énergies. La figure 4.12b met en évidence cette différence d'ajustement en présentant le résidu.

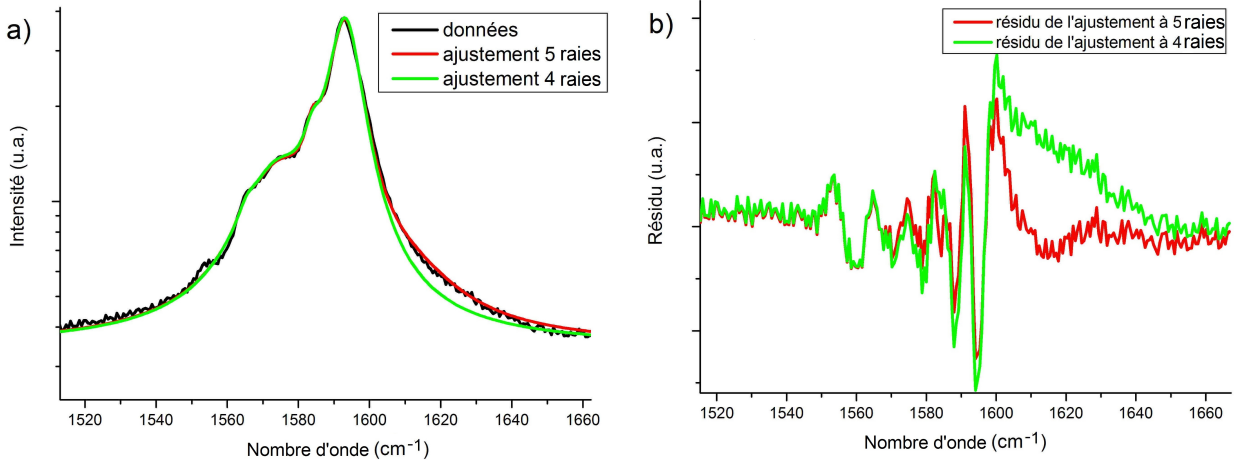


Figure 4.12 a) Spectre Raman d'un DWNT SM (courbe noire) présenté à la figure 4.9 et l'ajustement des données à quatre raies ($G_{+ex}, G_{+in}, G_{-ex}$ et G_{-in}) en vert et cinq raies ($G_{+ex}, G_{+in}, G_{-ex}, G_{-in}$ et bande en haut de 1600 cm^{-1}) en rouge. L'intensité est tracée sur une échelle logarithmique. b) Résidus des ajustements à 4 pics en vert et 5 pics en rouge pour un DWNT S@M.

Le fait que dans ce cas la bande soit très intense et relativement près de la position habituelle de la bande G+ pourrait laisser croire qu'il s'agit d'un élargissement de la bande G+ ou d'une mauvaise calibration du système, mais ces hypothèses ont été écartées en comparant les positions des raies du SiO_2 à 303 cm^{-1} et du Si à 520.9 cm^{-1} . De plus, les raies ajustés à 1573 cm^{-1} et 1591 cm^{-1} correspondent sans ambiguïté à la paroi métallique externe de ce DWNT.

On constate aussi que ce mode est plus intense lorsque la paroi semi-conductrice est sondée. Le spectre Raman de la figure 4.9b est obtenu avec une excitation à 532 nm du même DWNT S@M que le spectre à la figure 4.9a excité à 632.8 nm . La paroi semi-conductrice résonne d'avantage à 532 nm alors que la paroi métallique domine le spectre excité à 632.8 nm . Pour ces deux longueurs d'onde d'excitation, le ratio de la bande à $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ par rapport à la bande G_{+in} de la paroi semi-conductrice est constant et d'environ $1/4$.

Pour un deuxième DWNT S@M, cette bande anormale est très intense et relativement étroite, tel que le montre le spectre de la figure 4.13. La bande à 1603 cm^{-1} est anormalement intense dans ce spectre, ce qui surprend quoique consistant avec les autres cas où cette bande est intense. De façon générale, on voit presque uniquement les bandes G+ et G- de la paroi semi-conductrice.

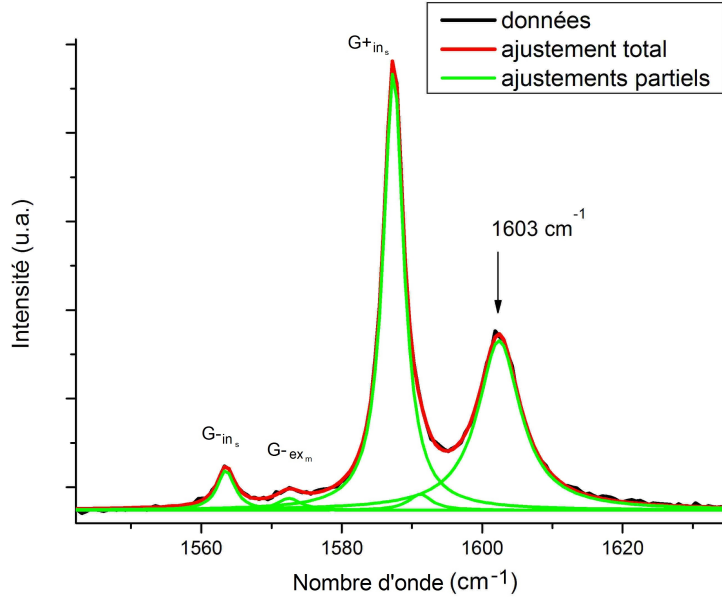


Figure 4.13 Spectre Raman d'un DWNT S@M excité à 532 nm.

Comme on peut voir à la figure 4.14, il n'y a aucun phonon à une énergie plus grande que 1600 cm^{-1} pour les phonons de la bande G au point Γ avec une polarisation d'excitation parallèle au NT. Cependant, on observe que ce mode varie de 1603 cm^{-1} à 1623 cm^{-1} dans nos échantillons.

En comparant les spectres des figures 4.9a et 4.9b, on observe que l'ajustement des bandes donne des pic à 1610 cm^{-1} et 1612 cm^{-1} , alors que les longueurs d'onde d'excitation sont de 532 nm et 632.8 nm respectivement. Cette faible variation est dans l'erreur d'ajustement et ce même si la variation de l'énergie des photons est considérable. Ce fait élimine donc la possibilité que cette bande provient d'un processus Raman de deuxième ordre, car l'énergie du phonon devrait dans ce cas varier avec l'énergie du photon incident [41]. Il est donc plausible que ces raies sont des phonons de premier ordre. Saito *et al.* ont calculé (pour les SWNT) que les 6 modes de vibration de la bande G devraient avoir des valeurs d'énergie suivant $E_2^{LO} < E_1^{LO} < A^{TO} < E_1^{TO} < A^{LO} < E_2^{TO}$ [24]. De ces modes, le seul qui peut être visible à une

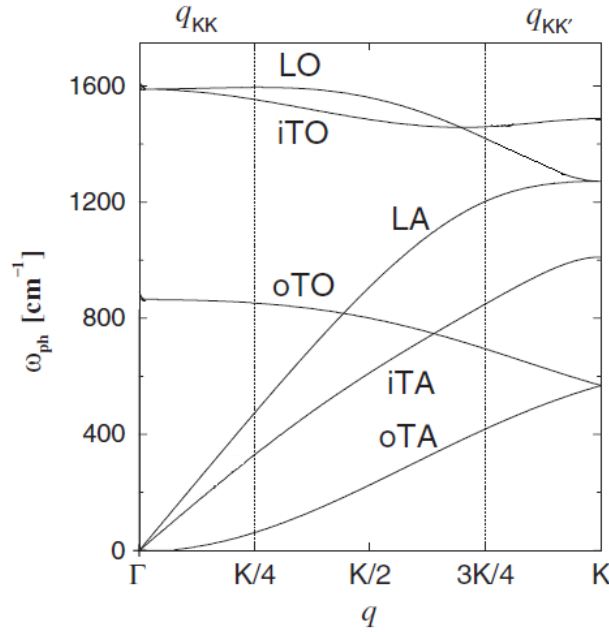


Figure 4.14 Courbes de dispersion de phonons principaux des NT. Tiré de [41].

fréquence plus grande que 1600 cm^{-1} est le mode E_2 d'un phonon TO de la bande G [8].

Ce qui est surprenant pour les cas observés ici est que les mesures ont été faites dans une géométrie de polarisation (ZZ) et (ZX) , où la polarisation incidente est selon l'axe du NT et celle diffusée est selon X et Z simultanément. Or, le mode E_2 n'est normalement permis que pour une polarisation (XX) . Cependant, il se peut que la polarisation incidente varie de quelques degrés avec l'axe du NT laissant place à une légère polarisation transverse. De plus, le diamètre des DWNT est généralement plus gros que celui de SWNT où le mode E_2 a été observé. Avec l'équation 2.14, on constate que ceci diminue l'effet de la dépolarisation augmentant ainsi l'intensité des modes transverses.

Le fait que le mode soit plus souvent attribué aux NT semi-conducteurs qu'aux NT métalliques dans les mesures effectuées peut être relié à l'espacement énergétique entre les transitions optiques de ses deux natures électroniques. Le mode E_2 résonne avec une transition $E_{\mu,\mu\pm 1}$ et il est possible d'exciter ce type de transition pour presque toute la distribution de diamètre de nos DWNT semi-conducteurs avec les sources d'excitation dont nous disposons. Ceci est possible car les transitions optiques sont près les unes des autres pour les semi-conducteurs. Cependant, pour les DWNT métalliques, les transitions sont plus distancées énergétiquement. Il n'est donc pas possible de sonder tous les diamètres de DWNT métalliques sur des transitions $E_{\mu,\mu\pm 1}$. Ce qui pourrait expliquer pourquoi aucun mode E_2^{TO} n'a

été attribué à une paroi métallique.

Afin de vérifier si les modes de vibration permis sont différents pour les DWNT, des mesures Raman selon différentes configurations de polarisation seraient utiles. Pour cela, il faut tourner la polarisation à l'aide d'une lame $\lambda/2$ à l'entrée du microscope pour avoir la polarisation incidente désirée sur le NT et à la sortie du microscope. La polarisation arrivant sur le réseau du spectromètre serait ainsi toujours la même. Afin de clarifier la géométrie de polarisation diffusée, il faut placer un polariseur avant le détecteur de façon à ce que la polarisation linéaire non-désirée soit bloquée. Avec cette méthode, on peut sonder toutes les configurations de polarisation qui sont permises par les règles de sélection et de ce fait clarifier l'origine de ces pics anormaux. La symétrie réelle des DWNT serait ainsi explorée.

Il est possible qu'il y ait une interaction entre les deux parois et que ceci relâche la contrainte imposée par les règles de sélection. Considérant un bris de symétrie impliquant un relâchement des règles de sélection, il serait pertinent de savoir quelle transition est sondée pour le mode E_2 . Normalement ce mode n'est permis qu'en géométrie de polarisation (XX) et doit résonner avec une transition $E_{\mu,\mu\pm 1}$. La grande intensité du pic à 1603 cm^{-1} à la figure 4.13 peut être due au fait que l'énergie d'excitation (2.33 eV) est plus près de la transition $E_{\mu,\mu\pm 1}$ que de $E_{\mu\mu}$, ce qui viendrait augmenter son intensité relative par rapport à la raie de symétrie A résonant avec la transition $E_{\mu\mu}$ en configuration (ZZ). Si c'est le cas, avec une mesure en Raman résonant, il serait possible de déterminer quels modes résonnent avec quelle transition optique, car le changement des intensités relatives des deux pics en s'approchant et en s'éloignant de leurs énergies respectives devrait en dépendre. Cette mesure est possible en faisant varier l'énergie d'excitation de 510 à 540 nm (avec un laser titane-saphir doublé disponible sur un autre montage au laboratoire) tout en utilisant un filtre passe-long à 550 nm. Les échantillons ont cependant besoin d'un recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$ afin de dédoper les NT avant de faire toutes mesures optiques.

Il serait intéressant de faire une analyse de la fréquence de cette raie au-dessus de 1600 cm^{-1} en fonction du diamètre du NT sur lequel elle est observé. Dubay *et al.* [8] ont calculé que le mode E_2^{TO} devrait avoir une fréquence plus élevée pour un NT ayant un diamètre de 0.9 nm que pour tout autre NT.

Une autre possibilité est que ce mode à 1621 cm^{-1} soit du graphite pyrolytique déposé sur notre échantillon [26]. Cependant, nos mesures AFM, électrique et Raman laisse croire que ce n'est pas le cas présent.

Dans cette section nous avons identifié des modes anormalement intenses qui ne sont pas clairement répertoriés dans la littérature pour des condition d'excitation avec une polarisation parallèle aux nanotubes. Une hypothèse est avancée qu'il s'agirait du mode E_2 du phonon TO de la bande G en condition de bris de symétrie. Par contre, de plus amples expériences

seront nécessaires afin de tirer plus d'information sur ce mode.

4.4 Sommaire

En utilisant une méthode de fonctionnalisation covalente, la paroi extérieure du DWNT est passivée et est inactive en Raman. Cette méthode a été utilisée afin de distinguer les DWNT des SWNT. Le but de ce chapitre était de présenter une méthode de caractérisation des DWNT par spectroscopie Raman permettant l'identification de la nature électronique des parois internes et externes. À l'aide des positions du RBM et de la bande G—, il est possible d'obtenir le diamètre d'un NT. Ce diamètre et l'énergie de résonance permet de situer les parois sur le diagramme de Kataura. Ceci, combiné à l'information obtenue de la forme de la bande G—, permet l'identification de la nature électronique des parois internes et externes des DWNT. Par la suite, certains modes Raman anormaux ont été présentés soulevant certaines questions sur leur origine. L'hypothèse la plus plausible est que ce mode au dessus de 1600 cm^{-1} vient du mode E_2 du phonon TO de la bande G actif dans un processus de premier ordre. Quoique d'autres mesures seraient nécessaires afin de conclure sur cette assignation.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

Dans un contexte technologique où l'utilisation de matériaux conventionnels commence à être restreint par la miniaturisation, les nanotubes de carbone offrent une option intéressante. Cependant, les expériences ont montré qu'il y a une forte interaction entre un SWNT et son environnement immédiat, ce qui peut causer des problèmes pour certaines applications. Les MWNT permettent de contourner ce problème puisque les parois internes sont « isolées » par la paroi externe. Afin d'établir les fondations de ce type de nanostructure dans de nouvelles technologies, il faut bien la comprendre. On s'est intéressé ici aux DWNT, puisqu'ils sont les plus simple parmi les MWNT.

L'une des principales propriétés des NT recherchées dans une grande partie des applications potentielles utilisant des NT est la nature électronique de ces derniers. Puisque la chiralité des NT synthétisés n'est pas encore parfaitement contrôlée, il est nécessaire de pouvoir déterminer cette nature électronique pour un NT donné. Dans le contexte des DWNT, une méthode permettant l'identification de chacune des parois par spectroscopie Raman a été présentée dans ce mémoire. Elle permet de catégoriser les DWNT parmi les quatre configurations possibles, soit : M@S, S@S, S@M et M@M. Cette méthode consiste à utiliser l'énergie de résonance et le diamètre des parois calculer à l'aide des modes RBM et G— afin de situer le NT sur le diagramme de Kataura. Ceci doit être conforme avec l'information obtenue dans cette même bande G— à partir des signatures additionnelles et spécifiques aux parois métalliques ou semi-conductrices. Contrairement à la méthode d'identification des natures électroniques par mesures électriques, cette méthode spectroscopique en Raman permet de faire une distinction entre un DWNT M@M et M@S. De plus, l'identification des chiralités d'un DWNT est aussi possible quand les RBM sont en résonance.

Les DWNT n'ont pas été autant étudiés que les SWNT et certains aspects restent encore incompris comme l'interaction inter-parois. Des modes Raman anormaux ont été observés dans certains DWNT dont une seule paroi est semi-conductrice. Une raie apparaît à plus haute fréquence que 1600 cm^{-1} . Cette raie est répertoriée dans la littérature comme étant reliée à la symétrie E_2 du phonon TO. Cependant, les règles de sélection pour les SWNT ne permettent pas à ce mode d'être actif en polarisation d'excitation parallèle au NT, ce qui est le cas pour toutes nos mesures. L'interaction inter-parois dans un DWNT vient possiblement briser certaines symétries et permettrait alors l'activité de ce mode E_2 dans nos conditions expérimentales.

Plus d'études sont nécessaires afin de bien comprendre les phénomènes physiques propres aux DWNT. Ce matériau est encore à l'étape de l'étude fondamentale sur bien des aspects. Les questions de production de masse (en contrôlant la chiralité) ou positionnement (déplacement de 1 seul NT) sont des exemples des problèmes à régler avant de pouvoir utiliser le plein potentiel de ce nanomatériau. C'est dans cette perspective que la contribution de ce mémoire aide à la compréhension générale de ce matériau.

La flexibilité du montage optique ouvre la voie à de nouvelles mesures optiques sur les DWNT. En effet, des mesures de Raman résonant en polarisation pourront être réalisées afin de clarifier l'origine du mode Raman E_2^{TO} . Sachant que le système de photoluminescence est sensible jusqu'à des longueurs d'onde s'approchant de $2.2 \mu\text{m}$ (contrairement à la majorité des systèmes de ce type dans le monde qui sont sensibles jusqu'à environ $1.7 \mu\text{m}$), il serait intéressant de pouvoir approfondir l'étude de la photoluminescence des DWNT afin de voir s'ils peuvent luminescer.

RÉFÉRENCES

- [1] AN, L., FU, Q., LU, C. et LIU, J. (2004). A simple chemical route to selectively eliminate metallic carbon nanotubes in nanotube network devices. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 10520–1.
- [2] BACHILO, S. M., STRANO, M. S., KITTRELL, C., HAUGE, R. H., SMALLEY, R. E. et WEISMAN, R. B. (2002). Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 298, 2361–2364.
- [3] BENEDICT, L., LOUIE, S. et COHEN, M. (1995). Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 52, 8541–8549.
- [4] BOUILLY, D., CABANA, J., MEUNIER, F., DESJARDINS-CARRIERE, M., LAPOINTE, F., GAGNON, P., L. LAROUCHE, F., ADAM, E., PAILLET, M. et MARTEL, R. (2011). Wall-selective probing of double-walled carbon nanotubes using covalent functionalization. *to be announce*.
- [5] CABANA, J. et MARTEL, R. (2007). Probing the reversibility of sidewall functionalization using carbon nanotube transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 129, 2244–5.
- [6] CANÇADO, L., PIMENTA, M., SAITO, R., JORIO, A., LADEIRA, L., GRUENEIS, A., SOUZA-FILHO, A., DRESSELHAUS, G. et DRESSELHAUS, M. S. (2002). Stokes and anti-Stokes double resonance Raman scattering in two-dimensional graphite. *Physical Review B*, 66, 035415.
- [7] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R. et JORIO, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *physics Reports*, 409, 47.
- [8] DUBAY, O., KRESSE, G. et KUZMANY, H. (2002). Phonon Softening in Metallic Nanotubes by a Peierls-like Mechanism. *Physical Review Letters*, 88, 1–4.
- [9] DUESBERG, G. S., LOA, I., BURGHARD, M., SYASSEN, K. et ROTH, S. (2000). Polarized raman spectroscopy on isolated single-wall carbon nanotubes. *Physical review letters*, 85, 5436–9.
- [10] FLAHAUT, E., BACSA, R., PEIGNEY, A. et LAURENT, C. (2003). Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 1442.
- [11] FRANK, S. (1998). Carbon Nanotube Quantum Resistors. *Science*, 280, 1744–1746.

- [12] GAO, B., DUAN, X., ZHANG, J., WU, G., DONG, J. et LIU, Z. (2008). G-band Variation of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes under Torsional Strain. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 10789–10793.
- [13] GAUFRÈS, E., IZARD, N., VIVIEN, L., KAZAOUI, S., MARRIS-MORINI, D. et CASSAN, E. (2009). Enhancement of semiconducting single-wall carbon-nanotube photoluminescence. *Optics letters*, 34, 3845–7.
- [14] GREEN, A. A. et HERSAM, M. C. (2009). Processing and properties of highly enriched double-wall carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 4, 64–70.
- [15] HAMADA, N., SAWADA, S. et OSHIYAMA, A. (1992). new one-dimensional conductors : graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68, 1579.
- [16] HARTSCHUH, A., PEDROSA, H. N., NOVOTNY, L. et KRAUSS, T. D. (2003). Simultaneous fluorescence and Raman scattering from single carbon nanotubes. *Science (New York, N.Y.)*, 301, 1354–6.
- [17] IIJIMA, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56–58.
- [18] IZARD, N., KAZAOUI, S., HATA, K., OKAZAKI, T., SAITO, T., IIJIMA, S. et MINAMI, N. (2008). Semiconductor-enriched single wall carbon nanotube networks applied to field effect transistors. *Applied Physics Letters*, 92, 243112.
- [19] JANIE CABANA (2010). *Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbones : propriétés, réversibilité et applications dans le domaine de l'électronique*. Thèse de doctorat, Université de Montréal.
- [20] JISHI, R. A., INOMATA, D., NAKAO, K., DRESSELHAUS, M. S. et DRESSELHAUS, G. (1994). Electronic and Lattice Properties of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Soc. Jap*, 63, 2252.
- [21] JORIO, A., FANTINI, C., PIMENTA, M., CAPAZ, R., SAMSONIDZE, G., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M., JIANG, J., KOBAYASHI, N., GRÜNEIS, A. et SAITO, R. (2005). Resonance Raman spectroscopy (n,m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71, 075401.
- [22] JORIO, A., PIMENTA, M., SOUZA FILHO, A., SAMSONIDZE, G., SWAN, A., ÜNLÜ, M., GOLDBERG, B., SAITO, R., DRESSELHAUS, G. et DRESSELHAUS, M. (2003). Resonance Raman Spectra of Carbon Nanotubes by Cross-Polarized Light. *Physical Review Letters*, 90, 1–4.
- [23] JORIO, A., SAITO, R., HAFNER, J., LIEBER, C., HUNTER, M., MCCLURE, T., DRESSELHAUS, G. et DRESSELHAUS, M. S. (2001). Structural (n, m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering. *Physical Review Letters*, 86, 1118–1121.

- [24] JORIO, A., SOUZA FILHO, A., BRAR, V., SWAN, A., ÜNLÜ, M., GOLDBERG, B., RIGHI, A., HAFNER, J., LIEBER, C., SAITO, R., DRESSELHAUS, G. et DRESSELHAUS, M. (2002). Polarized resonant Raman study of isolated single-wall carbon nanotubes : Symmetry selection rules, dipolar and multipolar antenna effects. *Physical Review B*, 65, 1–4.
- [25] JORIO, A., SOUZA FILHO, A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., SWAN, A., ÜNLÜ, M., GOLDBERG, B., PIMENTA, M., HAFNER, J., LIEBER, C. et SAITO, R. (2002). G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 65, 155412.
- [26] KAWASHIMA, Y. et KATAGIRI, G. (1995). Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite. *Physical Review B*, 52, 10053–10059.
- [27] KNIGHT, D. S. et WHITE, W. B. (1989). Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 4, 385–393.
- [28] KRISHNAN, A., DUJARDIN, E., EBBESEN, T., YIANILOS, P. et TREACY, M. (1998). Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B*, 58, 14013–14019.
- [29] LEBEDKIN, S., ARNOLD, K., HENNRICH, F., KRUPKE, R., RENKER, B. et KAPPES, M. M. (2003). FTIR-luminescence mapping of dispersed single-walled carbon nanotubes. *New Journal of Physics*, 5, 140–140.
- [30] LEEUW, T. K., TSYBOULSKI, D. A., NIKOLAEV, P. N., BACHILO, S. M., AREPALLI, S. et WEISMAN, R. B. (2008). Strain measurements on individual single-walled carbon nanotubes in a polymer host : structure-dependent spectral shifts and load transfer. *Nano letters*, 8, 826–31.
- [31] LEFEBVRE, J. et FINNIE, P. (2009). Photoluminescence and Froster Resonance Energy Transfer in Elemental Bundles of Single-walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 113, 7536–7540.
- [32] LEFEBVRE, J., FINNIE, P. et HOMMA, Y. (2004). Temperature dependent photoluminescence from single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 70, 045419.
- [33] LEFEBVRE, J., FRASER, J. M., FINNIE, P. et HOMMA, Y. (2004). Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, 69, 075403.
- [34] LUKASZCZUK, P., BOROWIAK-PALEN, E., RÜMMELI, M. H. et KALENCZUK, R. J. (2009). Single-walled carbon nanotubes modified by PFO : An optical absorption and Raman spectroscopic investigation. *Physica Status Solidi (B)*, 246, 2699–2703.
- [35] MELTZ, G., MOREY, W. W. et GLENN, W. H. (1989). Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method. *Optics letters*, 14, 823–5.

- [36] OHNO, Y., IWASAKI, S., MURAKAMI, Y., KISHIMOTO, S., MARUYAMA, S. et MIZUTANI, T. (2007). Excitonic transition energies in single-walled carbon nanotubes : Dependence on environmental dielectric constant. *Physica Status Solidi (B)*, 244, 4002–4005.
- [37] PAILLET, M., MEUNIER, F., VERHAEGEN, M., BLAIS-OUELLETTE, S. et MARTEL, R. (2010). High performance resonance Raman spectroscopy using volume Bragg gratings as tunable light filters. *The Review of scientific instruments*, 81, 053111.
- [38] RAO, A. M. (1997). Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes. *Science*, 275, 187–191.
- [39] SAITO, R., DRESSELHAUS, G. et DRESSELHAUS, M. S. (1998). *Physical properties of Carbon nanotubes*. London, imperial c édition.
- [40] SAITO, R., FUJITA, M., DRESSELHAUS, G. et DRESSELHAUS, M. S. (1992). electronic structure of chiral graphene tubule. *Applied Physics Letters*, 60, 2204.
- [41] SAITO, R., GRÜNEIS, A., SAMSONIDZE, G. G., BRAR, V. W., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., JORIO, A., CANÇADO, L. G., FANTINI, C., PIMENTA, M. A. et FILHO, A. G. S. (2003). Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes. *New Journal of Physics*, 5, 157–157.
- [42] SAMSONIDZE, G., SAITO, R., JORIO, A., FILHO, A., GRÜNEIS, A., PIMENTA, M., DRESSELHAUS, G. et DRESSELHAUS, M. S. (2003). Phonon Trigonal Warping Effect in Graphite and Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 90, 027403.
- [43] SHIMAMOTO, D., MURAMATSU, H., HAYASHI, T., KIM, Y. A., ENDO, M., PARK, J. S., SAITO, R., TERRONES, M. et DRESSELHAUS, M. S. (2009). Strong and stable photoluminescence from the semiconducting inner tubes within double walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 94, 083106.
- [44] SOUZA FILHO, A., JORIO, A., SAMSONIDZE, G., DRESSELHAUS, G., PIMENTA, M., DRESSELHAUS, M. S., SWAN, A., ÜNLÜ, M., GOLDBERG, B. et SAITO, R. (2003). Competing spring constant versus double resonance effects on the properties of dispersive modes in isolated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 67, 1–7.
- [45] WANG, F., DUKOVIC, G., BRUS, L. E. et HEINZ, T. F. (2005). The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science (New York, N.Y.)*, 308, 838–41.
- [46] WANG, F., DUKOVIC, G., BRUS, L. E. et HEINZ, T. F. (2005). The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons. *Science*, 308, 838.
- [47] WANG, X., LI, Q., XIE, J., JIN, Z., WANG, J., LI, Y., JIANG, K. et FAN, S. (2009). Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates. *Nano letters*, 9, 3137–41.

ANNEXE A

Sources laser

Les lasers disponibles sur le montage sont les suivant :

He-Ne : Ln modèle de laser *1144P* de *JDSU* est un laser He-Ne émettant à 632.8nm. Il a une puissance de sortie de 30mW (#1 dans la figure 3.1).

Nd :YVO4 : Un laser *Centennia TD* de *Spectra-Physics* (#2 dans la figure 3.1) qui est un laser à disque fin de Nd :YVO4 avec un cristal doubleur en LBO. Il émet à 532nm et possède une puissance optique de 5W. Ce système est refroidit avec un système de refroidissement à l'eau en circuit fermé.

Titane-Saphir : Le laser Titane-Saphir utilisé est le *modèle 3900s* de *Spectra-Physics* qui fonctionne (#3 dans la figure 3.1) en mode continue (CW). Il est accordable de 680nm à 1100nm avec trois jeux de miroirs. Il est possible d'avoir une puissance de 1W à 830nm avec le Nd :YVO4 comme laser de pompe à puissance maximale.

Ion d'Argon : Le laser *IMA100* à ion d'argon de *Melles Griot* (#4 dans la figure 3.1). Les raies principales d'émission de ce laser sont à 458 nm, 488 nm et 514 nm. Pour l'instant, seule la raie à 488nm est utilisable dû aux filtres en place, mais la raie à 514 nm est disponible. Ce laser a une puissance de 60mW à 488nm après le filtre laser passe bande (LLF). Ce laser est refroidit par un système d'air poussé.

Super continuum : La source du laser super continuum est un *Leukos-SM-20* (#5 dans la figure 3.1) fabriqué par *Leukos* qui possède une puissance total de 250mW de 300nm à 2400nm. Ce laser est filtré par un filtre passe bande variable de *Photon etc.* (#6 dans la figure 3.1) qui sera décrit plus en détail dans la section 3.1. Le laser est raccordé au filtre par une fibre optique et la sortie du filtre est aussi fibré. Cette dernière fibre optique est amenée jusqu'à aux bloc #14 (figure 3.1) qui collimate la sortie de la fibre optique avant l'entrée de l'objectif de microscope servant à focaliser le laser sur l'échantillon. La figure A.1 est le spectre de puissance du laser super continuum filtré en fonction de la longueur d'onde en sortie de la fibre optique.

Le filtre du super continuum fonctionne de la même façon que le LLTF, c'est-à-dire comme un filtre passe bande. Le spectre de puissance du super continuum est d'environ 100 μ W par nm mais la puissance en sortie du filtre est moindre (figure A.1). Il n'y a que deux RBV, un qui couvre le visible et l'autre les longueurs d'onde plus grandes que 1100nm, donc la puissance en sortie de 700nm à 1100nm est faible.

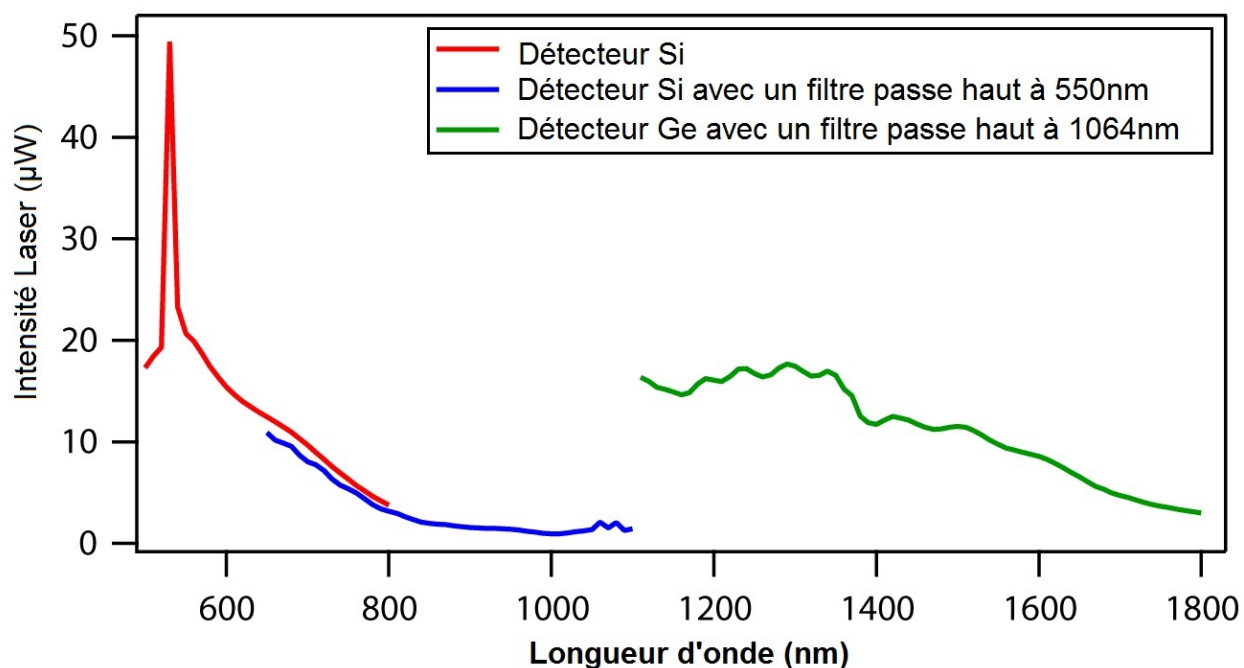


Figure A.1 Spectre du puissance du laser super continuum filtré par des réseaux de Bragg (respectivement #5 et #6 dans la figure 3.1).

Lumière blanche

La source de lumière blanche (#7 dans la figure 3.1) est essentiellement utilisée afin de pouvoir éclairer l'échantillon. Le tout est détecté sur un CCD visible (#16 dans la figure 3.1). Cela permet de se positionner sur l'échantillon avec la platine de translation ou le piezo électrique pour un ajustement plus fin (respectivement #26 et #27 dans la figure 3.1).

ANNEXE B

Alignement

LLTF

Le faisceau incident au RBV doit être horizontalement parallèle au boîtier du LLTF (donc parallèle à la table optique) et être perpendiculaire à la face d'entrée du LLTF. Il doit aussi être aligné avec l'axe de rotation de la tourelle supportant les RBV B.1a.

Les RBV sont montés sur des coins de cube afin que le laser qui est diffracté revienne sur le RBV B.1b pour y être diffracté à nouveau parallèlement au faisceau incident mais décalé verticalement. Donc, pour bien aligner le LLTF il faut que le faisceau incident ainsi que le laser diffracté soient horizontalement superposés et verticalement décalés d'environ 5mm. De plus, il faut que le faisceau diffracté arrive sur le miroir de sortie (à gauche de la figure B.1a)

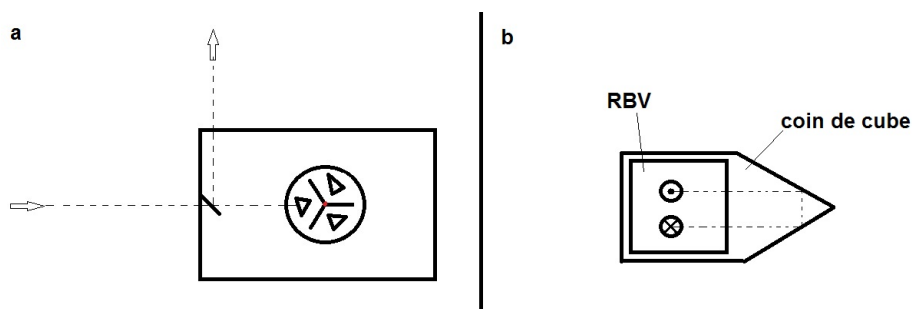


Figure B.1 a) Schéma du filtre passe bande laser ajustable (LLTF) qui est #11 dans la figure 3.1. Les lignes tiretées représentent le trajet optique du laser. Le point rouge est l'axe de rotation de la tourelle supportant les RBV. b) Vue de face d'un RBV monté sur un coin de cube. On y voit le faisceau incident être diffracté sur le RBV vers le coin de cube pour ensuite être réfléchi deux fois pour finalement être diffracté parallèlement au faisceau incident.

Notch variable

Le notch variable est le module le plus difficile à aligner de tout le montage optique. D'emblée, il faut que le faisceau incident soit parallèle au boîtier (donc à la table optique) et perpendiculaire à la face d'entrée. Il est aussi nécessaire d'avoir un faisceau qui diverge moins que 1 mrad et ayant un diamètre ≤ 5 mm.

Dans le cas où les vis sous le boîtier ne sont pas installées, 109 mm de la table optique est un bon point de départ pour la hauteur du faisceau incident. Ce dernier doit entrer dans

la fenêtre sous le coin de cube. Le point rouge sur la figure B.2a est un estimé de l'endroit idéal pour l'entrée du faisceau incident. Pour l'alignement fin il faut d'emblée une longueur d'onde hors résonance puis trois ajustement sont nécessaire. En regardant les quatre points (4 réflexions) sur le coin de cube du coté de la face d'entré du notch, il faut les aligner verticalement, horizontalement et angulairement. Afin d'avoir quatre points équidistants verticalement, c'est-à-dire que les distances 2 et 3 dans la figure B.2b soient égales, il faut faire varier la hauteur (en \vec{z} , voir la sous-figure B.2a) du faisceau d'entrée. Afin que les points soient superposés horizontalement il faut déplacer le faisceau incident selon \vec{x} . Finalement, pour que l'axe 1 dans la figure B.2b soit verticale il faut changer l'angle d'incidence du laser et faisant tourner le boîtier du notch sur l'axe de rotation des RBV.

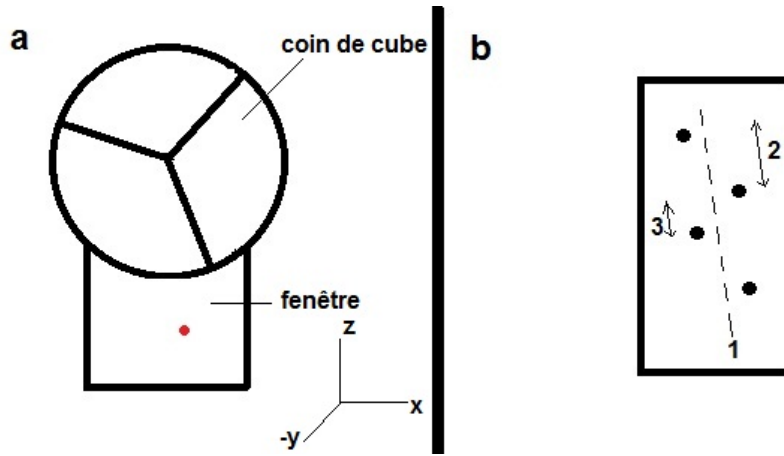


Figure B.2 a) Schéma du coin de cube sur la face d'entrée du notch variable. Le point rouge est un approximation de l'endroit où le faisceau incident doit rentrer dans la fenêtre sous le coin de cube. b) Schéma des réflexions sur le coin de cube pour procéder à l'alignement. Les distances 3 et 2 doivent être égales et l'axe 1 doit être vertical.

Notchs fixes

Un notch fixe peut être ajusté en longueur d'onde en le tournant sur lui-même (jusqu'à 10°) dans le trajet optique. Ainsi, un notch fixe, qui en ~ 4 nm passe de OD=4.0 à OD=0.3, peut être optimisé de façon à avoir un compromis entre l'atténuation du laser et la puissance du signal. Ceci est fait en plaçant le bords de la bande coupée (OD=0.3) à 100vc m^{-1} du laser utilisé.

ANNEXE C

Autres pièces

Diviseur de faisceau

Une pellicule diviseuse de faisceau (#23 dans la figure 3.1) est utilisé afin de réfléchir partiellement (8%) le laser d'excitation dans objectif de microscope et de laisser passe le plus de signal possible (92% de transmission) vers le système de détection. Cette pellicule est très sensible en polarisation, il est donc nécessaire de toujours l'utiliser dans la même polarisation en réflexion comme en transmission.

Lame demi-onde

Plusieurs éléments du montage sont sensibles à la polarisation du faisceau incident dont le RBV, les réseaux de Bragg des spectromètres, le diviseur de faisceau et surtout les échantillons de nanotube. Il faut parfois tourner la polarisation du faisceau et cela est fait avec des lames demi-onde achromates.

Pour tourner la polarisation sur l'échantillon, la lame demi-onde doit être placée entre le diviseur de faisceau et l'objectif de microscope afin de toujours conserver la même polarisation sur le diviseur de faisceau. Les RBV ont généralement une meilleur efficacité avec une polarisation verticale alors que les réseaux de Bragg des spectromètre sont la plus part du temps ($\lambda > \sim 500$ nm) plus efficace avec une polarisation horizontale (transverse magnétique).

Cryostat

Un petit cryostat (*Janis*) peut être insérer à la place du piezo ((#26 dans la figure 3.1) sur la platine de translation XY ((#27 dans la figure 3.1). Ceci permet de faire des mesures sur des échantillons sous vide et/ou froid. Le cryostat peut être refroidit avec de l'hélium liquide ou de l'azote liquide.

L'objectif 100x ne peut être utilisé avec le cryostat dû à sa trop faible distance de travail.